

INSTITUT
MAX VON LAUE - PAUL LANGEVIN

Norbert Burger

**Strukturen, Elektronendichteverteilungen
und
magnetische Eigenschaften
der Formiate des
Calciums, Kupfers und Zinks**

1979



Strukturen, Elektronendichteverteilungen

und

magnetische Eigenschaften

der Formate des

Calciums, Kupfers und Zinks

von Norbert Burger

mit Beteiligung des Institut für

Physikalische Chemie

Norbert Burger

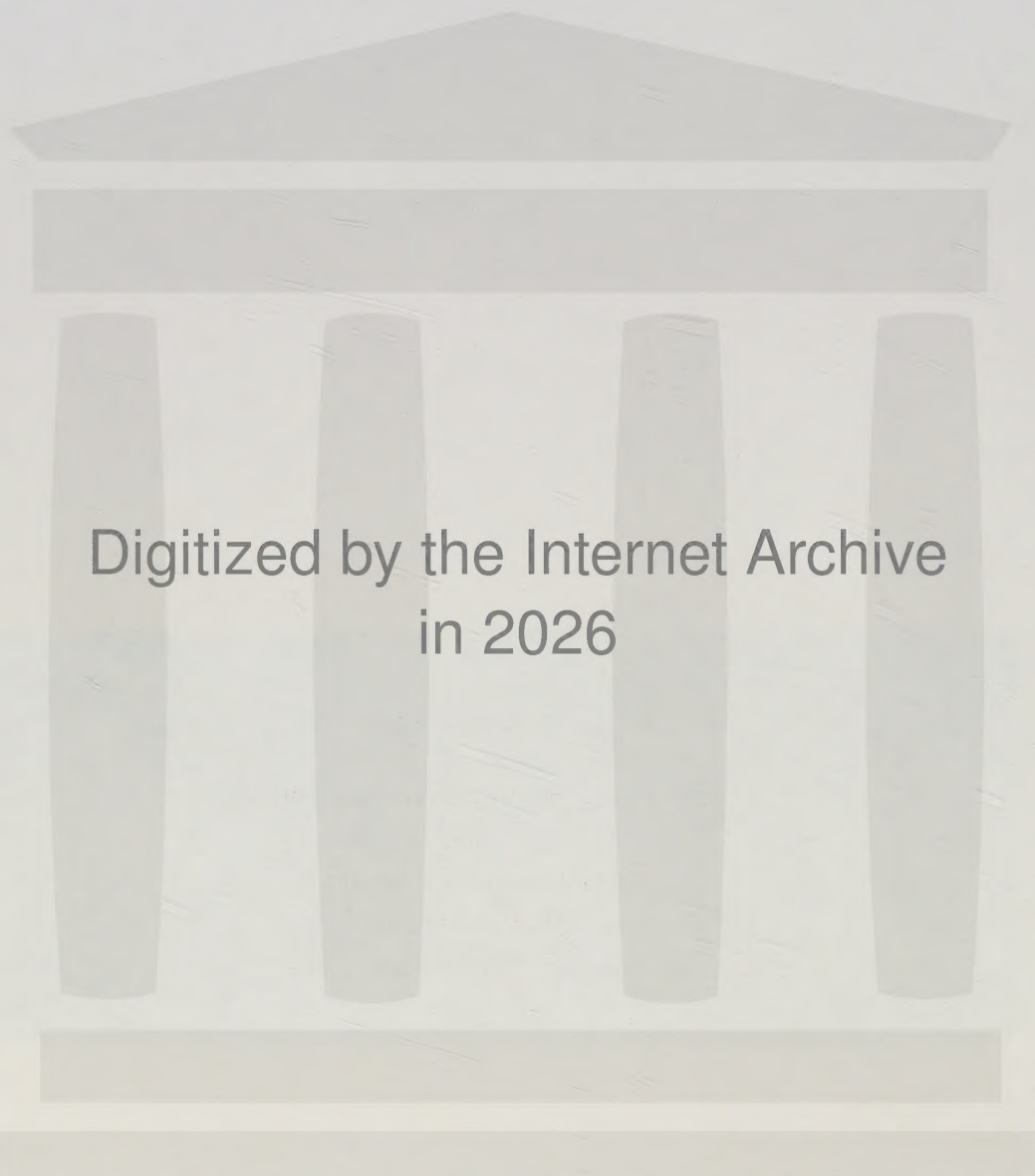
Strukturen, Elektronendichteverteilungen

und

magnetische Eigenschaften

der Formate des

Calciums, Kupfers und Zinks



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550809_0014

Strukturen, Elektronendichteverteilungen

und

magnetische Eigenschaften

der Formate des

Calciums, Kupfers und Zinks

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Geowissenschaften

der Johann Wolfgang Goethe - Universität

zu Frankfurt am Main

von

Norbert Burger

Frankfurt am Main

1979

Dekan: Prof. Dr. W.L.F. Brinkmann
Erster Berichterstatter: Prof. Dr. H. Fueß
Zweiter Berichterstatter: Prof. Dr. E.F. Bertaut

Tag der mündlichen Prüfung
und Tag der Promotion: 30. 3. 1979



Gedruckt mit Genehmigung des Fachbereichs Geowissenschaften
der Johann Wolfgang Goethe - Universität
Frankfurt am Main

meinen lieben Eltern
und meiner Schwester
gewidmet

InhaltsverzeichnisSeite

I	Einleitung	3
II	Prinzipien der Röntgen- und Neutronenbeugung	
	1) Allgemeines	6
	2) Meßmethoden, Datenreduktion und Intensitätskorrektur	10
	3) Verfeinerung des Strukturmodells	15
	4) Deformationsdichtebestimmung durch Kombination von Röntgen- und Neutronenbeugung an Einkristallen	17
	5) Profilanalyse bei Pulverdiffraktion	19
III	Kristallstruktur der untersuchten Formiate	
	1) Experimentelles und Verfeinerung	20
	2) Ergebnisse	
	a) Metallumgebung	26
	b) Formiatgruppen	32
	c) Anisotropie und Hauptbindungsrichtungen	37
IV	Deformationsdichte in α - Calciumformiat	
	1) Thermisch diffuse Streuung von α - Calciumformiat	
	a) Berechnung in isotroper und anisotroper Näherung	41
	b) Untersuchung der TDS mit einem Neutronenflugzeitspektrometer in Rückstreugeometrie	48
	2) Ein- und Zweiphononenzustandsdichte von α - $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$	51
	3) Deformationsdichteverteilung der Karboxylgruppen bei 100 und 296 K	
	a) Experimentelles	56
	b) Diskussion	
	1) Theoretische Berechnung der Deformationsdichte	61
	2) Experimentelle Dichten bei 100 und 296 K	64

V	Phasen und Magnetismus von $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ und $\text{Cu}(\text{DCOO})_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$	
	1) Einleitung	69
	2) Magnetische Suszeptibilität von $\alpha - \text{Cu}(\text{HCOO})_2$	73
	3) Paraelektrische Phase von $\text{Cu}(\text{DCOO})_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$	74
	4) Antiferroelektrische Phase von $\text{Cu}(\text{DCOO})_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$	76
	5) Antiferromagnetische Phase von $\text{Cu}(\text{DCOO})_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$	
	a) Spin- und Kristallstruktur	80
	b) Richtung der antiferromagnetischen Achse in der a^*, c^* -Ebene	82
	c) Temperaturabhängigkeit der Untergittermagnetisierung	83
	d) Betrag des magnetischen Moments im feldfreien Zustand	85
	e) Spinkomponente senkrecht zur a^*, c^* -Ebene aus Messungen mit polarisierten Neutronen	86
VI	Zusammenfassung	88
VII	Literatur	91
VIII	Anhang	95
IX	Glossar	102

I Einleitung

Bei der Vereinigung freier Atome zu einem Molekül überlagern sich die Aufenthaltsräume der Elektronen. Nach der Quantenmechanik erhält man die verschiedenen möglichen Energiezustände eines Elektrons im gemeinsamen Feld der Atomkerne als Eigenwerte des Hamiltonoperators. Das Quadrat der Eigenfunktionen in der Ortsdarstellung ist proportional zur Ladungsdichte. Während aber die möglichen Energiezustände im Feld eines einzigen Kerns exakt berechnet werden können, ist dies für Molekülbahnen nicht möglich. Eine experimentelle Bestimmung der Elektronendichte im kristallinen Festkörper erlaubt, die Theorie – besonders die Basissätze – zu überprüfen. Dazu werden in der Literatur zwei verschiedene Methoden vorgeschlagen:

- Aus einer genauen Röntgenstrukturanalyse kann durch Fouriersummation die absolute Ladungsdichteverteilung $\rho(r)$ in der Elementarzelle berechnet werden (Brill, 1967; Göttlicher & Wölfel, 1959). Abbrucheffekte und die hohe Dichte am Ort der Atomrümpfe ($\rho \sim 1000 \text{ e/\AA}^3$) erschweren dabei erheblich eine genaue Analyse der Bindungselektronendichte ($\rho \sim 0.5 \text{ e/\AA}^3$).
- Durch Kombination von Röntgen- und Neutronenbeugung können die Abweichungen der Elektronendichte von der Kugelsymmetrie ("Deformationsdichte, Differenzelektronendichte") bestimmt werden (Coppens et al., 1969; Coppens, 1974). Aus Neutronenbeugungsuntersuchungen erhält man die atomaren Lage- und Temperaturparameter und kann damit die Elektronendichte eines "Promoleküls", d.h. eines hypothetischen, aus freien Atomen aufgebauten Moleküls berechnen. In einer sogenannten "Differenzfouriersynthese" mit den beobachteten Röntgendaten werden dann die hohen Beiträge der Dichte sphärischer Atome abgezogen und einsame Elektronenpaare sowie Bindungselektronen, d.h. alle Abweichungen vom kugelsymmetrischen Modell, dargestellt. Dazu sind Röntgen- und Neutronenmessungen hoher Präzision erforderlich; insbesondere Tieftemperaturmessungen zur Reduktion der thermischen Atombewegung, die zu einer Verschmierung der Details führt, erwiesen sich als notwendig.

Diese Technik ist bisher nahezu ausschließlich auf organische Verbindungen aus Elementen der ersten beiden Perioden (H, C, O, S und N) beschränkt geblieben. In dieser Arbeit soll nun ein Salz eines komplexen Anions, das metallorganische Calciumformiat, untersucht werden. Zur Korrektur der Röntgen- und Neutronendatensätze auf inelastisch kohärente Beiträge wird die thermisch dif-

fuse Streuung mit einem hochauflösenden Flugzeitspektrometer untersucht und mit der Theorie verglichen. Die Güte der Einphononen - Näherung läßt sich darüber hinaus mit Messungen der Phononenzustandsdichte an der hydrierten und deuterierten Probe abschätzen. Der Vergleich der experimentellen und theoretischen Deformationsdichte erlaubt dann Aussagen über den Zusammenhang von Bindungsabstand und Elektronendichte der C - O-Bindungen und den Einfluß des Coulombfeldes der Ca^{2+} -Ionen auf die freien Elektronenpaare der Sauerstoffionen.

Die Formiate $\text{Me}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ der Übergangsmetalle Mn, Fe, Co, Ni und Cu (Burlet, 1973) sind wegen ihres magnetischen Ordnungsverhaltens, der Temperatur-, Richtungs- und Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten sowie der Mischkristallbildung ($\text{Fe}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$) ausführlich untersucht worden.

$\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ist in guter Näherung wie $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Burlet, 1973) ein zweidimensionales System: Kupferformiat- und Wasserschichten sind abwechselnd in Richtung der c - Achse angeordnet. Je nach Stärke der Dipol - Dipol Wechselwirkung und der magnetischen Wechselwirkung der Kupferionen tritt das Tetrahydrat in einer paraelektrischen, antiferroelektrischen und antiferromagnetischen Phase auf. Die Interpretation der NMR- und Ramanmessungen sowie ein theoretisches Verständnis der Phasenübergänge erfordern genaue Strukturuntersuchungen, die jedoch in teilweise widersprüchlicher Form zur paraelektrischen und nur approximativ zur antiferroelektrischen Phase vorliegen. Zur Spinstruktur und Richtung der magnetischen Momente in der antiferromagnetischen Phase werden verschiedene Modelle vorgeschlagen, die sich auf NMR-Ergebnisse stützen. Elastisch kohärente Neutronenbeugung ist eine geeignete Meßmethode, diese Fragestellungen zu untersuchen. Wegen der starken inkohärenten Wasserstoffstreuung erweist sich eine Deuterierung als zweckmäßig.

Die orthorhombische Modifikation von $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ kristallisiert im Gegensatz zum Tetrahydrat in einer dreidimensionalen Anordnung von Kupferionen, die jeweils mit vier anderen Kupferionen durch Formiatgruppen verbunden sind. Als ein Beispiel für die Verfeinerung einfacher metallorganischer Verbindungen mit der Pulvermethode soll die genäherte Einkristall - Röntgenstrukturanalyse von Barclay und Kennard (1961) präzisiert, die Wasserstoffatome lokalisiert und mögliche Änderungen der Struktur als Funktion der Temperatur untersucht werden. Weiterhin sollen die Koordinationspolyeder der Kupferatome und die Bindungsabstände und -winkel der Karboxylgruppen mit dem Tetrahydrat ver-

glichen werden. Messungen der magnetischen Suszeptibilität zwischen 4 K und 296 K erlauben Aussagen über das magnetische Verhalten.

Die Radien der zweifach positiv geladenen Zink- und Kupferionen sind sehr ähnlich. Außerdem liegt der Ionenradius des Zn^{2+} -Ions zwischen den entsprechenden Werten für Mg^{2+} und Mn^{2+} , von deren Dihydraten Strukturuntersuchungen vorliegen. Ein Vergleich der Kristallstruktur von $\text{Zn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erlaubt daher einerseits eine Abschätzung des kovalenten Bindungsanteils der Kupfer-Sauerstoffbindungen und andererseits Aussagen über den Zusammenhang von mittlerem Metall - Sauerstoffabstand und Ionenradius bei den Formiaten zweiwertiger Metallionen.

II Prinzipien der Röntgen - und Neutronenbeugung

1) Allgemeines

Zur Kristallstrukturanalyse lassen sich nach der Beugungstheorie nur Strahlungen verwenden, deren Wellenlänge in der Größenordnung der Atomabstände liegt. Röntgenquanten wechselwirken mit den Elektronen und erlauben damit Aussagen über die räumlich und zeitlich gemittelten Elektronendichteverteilungen im Festkörper. Thermische Neutronen werden dagegen am Kernpotential gebeugt und wechselwirken mit den magnetischen Momenten der ungepaarten Elektronen und Nukleonen. Sie eignen sich daher als Sonden für Lage, Bewegung, Kernspin und magnetisches Moment der Atome (Tab. II_{1.1}). Beispiele für die Anwendung der Neutronenbeugung in der Festkörper - Chemie werden in einem Übersichtsartikel (Fueß, 1979) beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit war Neutronenbeugung die geeignete Meßmethode, um folgende Fragestellungen zu untersuchen:

- Genaue Lage- und Temperaturparameter sowie Lokalisierung der Wasserstoffatome für $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ und $\text{Cu}(\text{DCOO})_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$
- Thermisch diffuse Streuung und Zustandsdichte von $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$
- Magnetstruktur von $\text{Cu}(\text{DCOO})_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$
- In Kombination mit der Röntgenbeugung die Bestimmung der Deformationsdichte von $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$.

Tab. II_{1.1}: Eigenschaften des Neutrons

Masse	$m_n = 1.675 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 1838.7 m_e$	
Ladung	$e_n = 0$	
Spin	$S_n = \pm 1/2$	
Mag. Moment	$\mu = -1.913 \text{ eh}/4\pi m_n c$	
Energie	Röntgenstrahlen $h\nu = 1.939 \cdot 10^3 / \lambda \text{ [K]}$	Neutronen $P^2/2m_n = 0.949 \cdot 10^3 / \lambda^2 \text{ [K]}$
KT/E (100K, $\lambda \sim 1.5 \text{ \AA}$)	$1.04 \cdot 10^{-5}$	$2.37 \cdot 10^{-1}$
Wechselwirkung	elektromagnetisch	nuklear, magnetisch
Wellenlängenbereich	diskret: $.5 - 2.28 \text{ \AA}$	kontinuierlich: $.5 - 20 \text{ \AA}$
atomarer Wirkungsquerschnitt	100 barn	1 barn

Die diskreten Beugungsordnungen eines dreidimensionalen Beugungsgitters werden mit den Millerindizes (hkl) charakterisiert und entsprechen Reflexionen an parallelen Netzebenenscharen. Wegen der Periodizität des Kristalls kann die Streudichteverteilung $\rho(x, y, z)$ durch eine dreidimensionale Fourierreihe beschrieben werden, deren Koeffizienten den Strukturamplituden der Beugungsmaxima entsprechen

$$1) \quad \rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F(h, k, l) \exp(-2\pi i(hx + ky + lz)).$$

Die Strukturamplitude stellt den Streubeitrag aller Atome an den Orten x_r, y_r, z_r der Elementarzelle bei festem Impulsübertrag $\vec{Q}$ dar

$$2) \quad F(h, k, l) = \sum_r f_r \exp(2\pi i(hx_r + ky_r + lz_r)) T_r p_r.$$

Die Atomformamplituden f_r können bei der Röntgenbeugung durch Fouriertransformation der atomaren Ladungsdichteverteilung berechnet, bei Neutronenbeugung wegen ungenügender Kenntnis der Kernpotentiale jedoch nur experimentell bestimmt werden. In guter Näherung läßt sich das auf die thermischen Neutronen wirkende Potential durch eine δ -Funktion approximieren, deren Fouriertransformierte eine Konstante ist. Die Streulänge b [10^{-15} m] ist für Isotope und Elemente tabelliert (Bacon, 1975). Im Gegensatz zu den Neutronen werden die Röntgenquanten an den ausgedehnten Elektronenwolken gestreut. Die Formamplitude entspricht in diesem Fall einer mit dem Streuwinkel monoton fallenden Funktion. Mit den Faktoren T_r wird die Verschmierung der Streudichte durch die Temperaturbewegung beschrieben. Die anisotropen Temperaturfaktoren sind eine Funktion des Impulsübertrags $\vec{Q}$

$$\vec{Q} = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^* = 2\pi \vec{r}^* \quad (\text{für elastische Beugung})$$

$$3) \quad T_r = \exp \left\{ -2\pi^2 (U_{11} a^{*2} h^2 + U_{22} b^{*2} k^2 + U_{33} c^{*2} l^2 + 2U_{12} a^* b^* h k + 2U_{13} a^* c^* h l + 2U_{23} b^* c^* k l) \right\}$$

Die Multiplikation mit den Besetzungszahlen p_r erlaubt schließlich die Berücksichtigung einer statistischen Besetzung der Atomlagen.

Das integrale Reflexionsvermögen $R(\theta)$ beschreibt das Verhältnis der bei Drehung des Kristalls durch die Braggposition gestreuten Intensität zur Intensität des Primärstrahls I_0

$$4) \quad R(\theta) = \frac{E \cdot \omega}{I_0}$$

E : Energie des gestreuten Strahls

ω : Winkelgeschwindigkeit

Zur theoretischen Berechnung wurden zwei Theorien mit verschiedenen Ansätzen entwickelt (vgl. z.B. James, 1965):

- Die kinematische Beschreibung bezieht sich auf den idealen Mosaikkristall, dessen Volumenelemente δV unabhängig voneinander streuen. Die Gesamtintensität erhält man dann durch Summation über die Streubeiträge aller Volumenbereiche (" Intensitätskopplung ").

- Die dynamische Theorie betrachtet das Wellenfeld im Kristall als Gesamtheit. Einfallender und reflektierter Strahl sind im " idealen Einkristall " kohärent miteinander gekoppelt und interferenzfähig. Die Energie schwankt beim Fortschreiten des Wellenfelds periodisch zwischen beiden Strahlen (" Amplitudenkopplung ").

Bei Streuung an einem infinitesimalen Volumenelement δV gilt nach der kinematischen Theorie

$$5) \quad R(\theta) = Q \cdot \delta V$$

mit den Proportionalitätskonstanten

$$\begin{aligned} \text{Röntgenbeugung: } Q &= \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 N_z^2 \lambda^3 L p |F_{kin}|^2 \\ \text{Neutronenbeugung: } Q &= N_z^2 \lambda^3 L |F_{kin}|^2 \end{aligned}$$

N_z : Zahl der Einheitszellen pro Volumeneinheit

L : Lorentzfaktor

p : Polarisationsfaktor

Die reflektierte Strahlungsleistung ist umgekehrt proportional zur relativen Geschwindigkeit, mit der der Bereich um den reziproken Gitterpunkt durch die Ewaldkugel wandert. Mit der Geschwindigkeitskomponenten v_n^* in radialer Richtung ist der Lorentzfaktor L definiert als

$$6) \quad L = \frac{\omega}{v_n^*}$$

Die Polarisierung der Röntgenstrahlen bei Beugung am Einkristall führt zu einem Intensitätsverlust. Die elektrischen Feldvektoren des einfallenden, unpolarisierten Strahls liegen in der Ebene senkrecht zur Ausbreitungsrichtung $\vec{k}$. Jeder dieser Vektoren kann in Komponenten parallel und senkrecht zur Reflexionsebene zerlegt werden. Nach der klassischen elektrodynamischen Streutheorie hängt die Streuintensität des senkrechten Anteils nicht nur von der Elektronendichte, sondern auch vom Streuwinkel ab:

$$\begin{aligned} \langle I_{\perp} \rangle &\sim \cos^2 2\theta \\ \langle I \rangle &= \langle I_{\perp} \rangle + \langle I_{\parallel} \rangle = I_0 \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \equiv p \cdot I_0 \end{aligned}$$

Liegt die Frequenz der einfallenden Röntgenstrahlen in der Nähe der Absorptionskante ω_K der Atome, dann wird die Atomformamplitude infolge anomaler Dispersion komplex

$$7) \quad f_r \rightarrow f_r + f_r' + i f_r''$$

Zusätzlich zur Phasenverschiebung erfolgt daher auch noch Resonanzabsorption.

2) Meßmethoden, Datenreduktion und Intensitätskorrektur

Ziel der Strukturanalyse ist es, aus den beobachteten Intensitäten der Beugungsmaxima bei elastisch kohärenter Beugung auf die Streudichtevertelung im direkten Raum zu schließen. Dadurch erhält man Information über die Lage, Temperaturbewegung und Besetzungswahrscheinlichkeit der Atome. Zur Messung von Intensitäten benutzt man sowohl bei der Röntgen- als auch bei der Neutronenbeugung automatische Vierkreisdiffraktometer. Dabei kann der Kristall in beliebiger Orientierung relativ zum Diffraktometersystem montiert werden.

Mit den vier Kreisen ω , φ , χ und 2θ können dann Kristall und Detektor so positioniert werden, daß der an einer Netzebenenschar (hkl) gebeugte monochromatische Strahl im Detektor registriert wird. Die "Eulerwiegegeometrie" beruht darauf, daß ein reziproker Gittervektor in beliebiger räumlicher Lage mit den beiden Kreisen φ und χ in die Äquatorebene gedreht werden kann. Aus den möglichen Äquatorlagen liegt bei der symmetrischen Reflexstellung $\vec{r}$ in der Ebene des χ -Kreises und halbiert den Winkel zwischen einfallendem und reflektiertem Strahl ($\varphi = \theta$). Die Kristallorientierung wird so durch die drei "Eulerwinkel" ω , φ , χ beschrieben.

Bei Neutronenmessungen mit einem Helium - Bad-Kryostaten oder Elektromagneten verzichtet man aus technischen Gründen auf den χ - Kreis. Der Kristall wird jetzt in Richtung einer direkten Achse orientiert und die Gitterpunkte der dazu senkrechten reziproken Ebenen werden in Reflexionsstellung gebracht. Dazu sind in der Regel eine Drehung um ω und ein Kippen des Detektors erforderlich.

Zur Messung des integralen Reflexionsvermögens wählt man entsprechend des erforderlichen Winkelauflösungsvermögens zwischen dem ω -scan mit feststehendem Detektor und dem $\omega - 2\theta$ scan, bei dem sich der Detektor mit der doppelten Winkelgeschwindigkeit des Kristalls bewegt.

Prinzipiell können bei elastischer Streuung nur die reziproken Gitterpunkte beobachtet werden, deren Abstand vom Ursprung kleiner als der Durchmesser der Ewaldkugel ist. In Abhängigkeit von der Symmetrie sind eine Reihe dieser Gitterpunkte, deren Indizes durch bestimmte Gesetzmäßigkeiten verknüpft sind, äquivalent. Um durch Mittelwertbildung systematische und zufällige Meßfehler zu eliminieren sowie die Korrekturen der Absorption, anomalen Dispersion und Umweganregung experimentell zu überprüfen, werden in der Regel mehrere symmetrisch äquivalente Reflexe gemessen. Außerdem wiederholt man in regelmäßigen Zeitintervallen sogenannte Testreflexe, die eine Überprüfung

und Skalierung der gemessenen Intensitäten ermöglichen. Zu den systematischen Fehlern gehören Strahlenschäden, Zerfall und Deorientierung des Kristalls, Wandern des Primärstrahls und Fehler der mechanischen Justierung und der Orientierung. Temperatur- und Röhrenleistungsschwankungen sowie mechanische Instabilitäten geben Anlaß zu den zufälligen Fehlern. Die untere Grenze der Meßgenauigkeit liegt beim heutigen Stand der Diffraktionstechnik bei etwa 1 - 2% der Gesamtintensität.

Die schrittweise gemessenen Zählraten werden entweder auf die Meßzeit oder - bei der Neutronenbeugung - auf die Zahl der einfallenden Neutronen normiert. Die Abklingzeit der Fluoreszenzstrahlung, endliche Auflösungszeit der BF_3 - bzw. He^3 - Zähler und die Laufzeiten der Zählerelektronik führen dazu, daß ein Ereignis während der Totzeit τ nicht registriert wird. Die Gesamtzahl der nachgewiesenen Streuprozesse (N_o) muß daher auf Totzeiteffekte korrigiert werden

$$8) \quad N_o \sim N_c (1 - N_c \cdot \tau)^{-1}$$

Überlastungen, die zu Relaxationseffekten in der Größenordnung von Minuten führen, werden durch Schwächungsfilter vermieden.

Die elastisch kohärenten Intensitäten werden zusammen mit einem Untergrund registriert, der sich entsprechend der Strahlung und des Zählertyps aus verschiedenen Beiträgen zusammensetzt:

- Weiße Strahlung, Fluoreszenz, Comptoneffekt, Höhenstrahlung und radioaktive Probenanteile führen bei der Röntgenbeugung zu einer Streuung, die nur langsam mit dem Streuwinkel variiert.
- In ähnlicher Weise tragen Isotopen- und Spininkohärenz, γ -Strahlen und schnelle Neutronen zu den Neutronenzählraten bei.
- Amorphe Probenbereiche, Instrument- und Luftstreuung ergeben einen diffusen Untergrund; das Rauschen der Zählerelektronik führt zu Störimpulsen.

Diese Anteile können durch eine lineare Untergrundkorrektur abgetrennt werden. Zur Bestimmung des Reflexbereichs eignet sich dabei die Methode der Profilanalyse von Lehmann und Larsen (1974). Sie beruht auf der Voraussetzung, daß das Signal zu Rauschverhältnis $I/\sigma I$ abnimmt, wenn entweder ein Teil des Reflexes in den Untergrund gezogen wird oder der Reflexbereich zu groß gewählt wird. Die Grenzen Reflex-Untergrund (m_1, m_2) werden daher durch das Minimum der Funktion $\sigma I/I$ festgelegt. Die korrigierte integrale Intensität erhält man

dann aus den beobachteten Gesamtzählraten N_i und dem Untergrund B_i

$$9) \quad I = \sum_i N_i - \left(\frac{m_2 - m_1 - 1}{n - (m_2 - m_1 - 1)} \right) \sum_i B_i \quad i=1..m_1..m_2..n$$

Nach der Poissonstatistik lautet der Fehler σI

$$10) \quad \sigma I = \left\{ \sum_i N_i + \left(\frac{m_2 - m_1 - 1}{n - (m_2 - m_1 - 1)} \right)^2 \sum_i B_i \right\}^{1/2}$$

Die integrale Intensität eines Volumenelements dV ist proportional zum Quadrat der Strukturamplitude. Die Beugung an einem makroskopischen Kristallvolumen erfordert daher zunächst die Korrekturen der Absorption und Extinktion.

Beim Durchgang von Röntgenstrahlen durch Materie wird diesen durch Tiefenionisation der Atome sowie durch elastische und inelastische Streuung an den Elektronen Energie entzogen. Der Intensitätsverlust dI ist proportional zur Weglänge dx und zur Primärintensität I_0

$$11) \quad dI = -\mu I_0 dx \quad \mu: \text{linearer Absorptionskoeffizient}$$

Die Absorptionsprozesse an den einzelnen Atomen in der Elementarzelle finden unabhängig voneinander statt. Deshalb läßt sich durch Addition der gewichteten Massenabsorptionskoeffizienten $\left(\frac{\mu_i}{\rho_i} \right)_\lambda$ ein mittlerer Absorptionskoeffizient abschätzen

$$12) \quad \bar{\mu}_\lambda = \rho \sum_i \rho_i \left(\frac{\mu_i}{\rho_i} \right)_\lambda$$

Der Absorptionsfaktor A ist der Anteil, um den I_0 reduziert wird

$$13) \quad A = \frac{1}{V} \int_V \exp(-\mu x) dx$$

Das Integral läßt sich nur für spezielle Kristallformen (Kugel, Zylinder) analytisch berechnen. Bei beliebiger Form unterteilt man den Kristall in einzelne Volumenelemente M_i , ermittelt jeweils den durchstrahlten Weg x_i und führt die Integration numerisch durch

$$14) \quad A = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \exp(-\mu x_i)$$

Im Gegensatz zur Röntgenbeugung resultiert der Absorptionskoeffizient bei der Neutronenbeugung überwiegend von der inkohärenten Streuung und ist um etwa zwei Größenordnungen kleiner. Wegen des größeren streuenden Volumens kann jedoch auch hier eine Absorptionskorrektur erforderlich werden.

Neben der Absorption kann auch die Extinktion zu einer Schwächung der gestreuten Strahlung führen, die von der Intensität, der Wellenlänge und der Kristallgröße abhängt. Streng gültig sind nur die Streugesetze für die beiden Grenzfälle des perfekten Einkristalls und des idealen Mosaikkristalls. Im allgemeinen werden die mikroskopischen Eigenschaften eines Kristalls zwischen den beiden Extremen liegen.

Im Rahmen der kinematischen Theorie wurden von Zachariasen (1967) Modifikationen vorgeschlagen, die auf einer approximativen Behandlung der Intensitätskopplung (Sekundätextinktion) zwischen einfallendem (I_0) und gebeugtem (I) Strahl beruhen. Die Defektstruktur eines Kristalls wird entsprechend einem Vorschlag von Darwin (1922) durch die Parameter r und g beschrieben: r ist dabei der mittlere Radius einer kohärent streuenden Domäne mit vernachlässigbarer Amplitudenkopplung (Primätextinktion), g ist umgekehrt proportional zur Halbwertsbreite einer Verteilungsfunktion, nach der die Mosaikblöcke ausgerichtet sein sollen. Werden die einzelnen Volumenelemente durch die Variablen t_1 und t_2 charakterisiert, dann gelten bei Vernachlässigung von Absorption

$$15) \quad \frac{\partial I_0}{\partial t_1} = -\sigma^* I_0 + \sigma^* I$$

$$\frac{\partial I}{\partial t_2} = -\sigma^* I + \sigma^* I_0 \quad \sigma^*: \text{Reflexionsvermögen}$$

Daraus berechnete Zachariasen folgende Näherungslösung für den Extinktionsparameter y

$$16) \quad F^2 = F_{\text{kin}}^2 y \quad \begin{cases} y = (1 + 2x)^{-1/2} \\ x = r^* Q \lambda^* \bar{T} \\ r^* = r / (1 + (r/\lambda g)^2)^{1/2} \end{cases}$$

Die Absorption wird durch eine gewichtete mittlere Weglänge $\bar{T}$ berücksichtigt.

Cooper und Rouse (1970) wendeten diesen Formalismus auf Neutronenbeugungsexperimente an und erzielten zufriedenstellende Ergebnisse für $y > .6$. Bei stärkerer Extinktion konnte allerdings die Winkelabhängigkeit der mittleren effektiven Weglänge nicht länger vernachlässigt werden. Eine Erweiterung schlugen Coppens und Hamilton (1970) vor. Die sphärischen Domänen mit Radius r wurden durch Ellipsoide, die isotrope Mosaikverteilung $\psi(\Delta)$ durch eine anisotrope Gaussverteilung ersetzt

$$r \rightarrow r (N' N N)^{-1/2}$$

$$\psi(\Delta) \rightarrow \psi(\Delta, \vec{D}) = \sqrt{Z} \sqrt[3]{2} \exp(-2\pi \vec{D} \underline{\underline{D}} \Delta^2)$$

$\vec{N}$ ist dabei ein Einheitsvektor in der Streuebene senkrecht zu $\vec{k}_0$ und $\vec{D}$ ein Einheitsvektor senkrecht zur Streuebene. Prinzipiell können bei jedem Reflex, der durch diese beiden Vektoren charakterisiert ist, die Tensoren $\underline{W}$ und $\underline{Z}$ simultan verfeinert werden. Der Vergleich mit dem Experiment zeigt jedoch, daß man zweckmäßigerweise das Extinktionsverhalten mit einem der beiden folgenden Modelle beschreiben kann:

$$a) \quad \frac{\tau(\vec{N})}{\lambda g(\vec{D})} \gg 1 \rightarrow x = g(\vec{D}) Q \bar{T} \quad (\text{Typ I})$$

Die Mosaikverteilung ist richtungsabhängig und bestimmt unabhängig von der Domänenngestalt die Extinktion.

$$b) \quad \frac{\tau(\vec{N})}{\lambda g(\vec{D})} \ll 1 \rightarrow x = \tau(\vec{N}) \lambda^{-1} Q \bar{T} \quad (\text{Typ II})$$

Der mittlere Domänenradius variiert mit der Richtung $\vec{N}$ und bestimmt unabhängig von der Anisotropie der Mosaikverteilung die Extinktion.

Die anisotropen Extinktionskorrekturen in dieser Arbeit erfolgten nach dem angegebenen Verfahren mit dem Programm ORFLS (Busing et al., 1970). Die isotrope Korrektur von Zachariasen modifizierte Larson (1967) zur Anwendung bei der Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate

$$17) \quad F^{obs} = k F_{kin} (1 + g \beta(2\theta) F_{kin}^2)^{-1/2}$$

$$\beta(2\theta) \sim \frac{1}{\sin(2\theta)} \cdot A \frac{d(A^{-1})}{d\mu}$$

Korrekturen und Erweiterungen dieser Extinktionstheorie sind von Becker und Coppens (1974, 1975) vorgeschlagen worden. Im wesentlichen konnte gezeigt werden, daß die Gleichungen 15 für die Intensitätskopplung auch zu einer Approximation für die Primärextinktion führen, die im Falle eines kugelförmigen Kristallits gut mit den Ergebnissen der dynamischen Theorie übereinstimmt. Die Resultate beider Theorien sind bei schwacher Extinktion sehr ähnlich, besonders wenn im Becker - Coppens - Formalismus die Verteilung der Mosaikblöcke durch eine Lorentzfunktion beschrieben wird. Messungen mit einem γ -Diffraktometer von Schneider (1974) bzw. Schneider und Lehmann (1977) bestätigen diese Annahme.

2/2- Kontamination und thermisch diffuse Streuung ergeben Maxima an den Braggpositionen und können daher nur rechnerisch eliminiert werden. Die entsprechenden Korrekturverfahren werden im Kapitel IV₁ zusammen mit den experimentellen Untersuchungen mit einem Neutronenflugzeitspektrometer diskutiert.

3) Verfeinerung des Strukturmodells

Wenn Fourier-, direkte oder "trial and error"-Methoden bzw. experimentelle Phasenbestimmungen zu einer näherungsweisen Kenntnis der Phasen geführt haben, dann werden die atomaren Parameter nach der Methode der kleinsten Quadrate iterativ verfeinert. Dabei wird angenommen, daß die Fehler der beobachteten Strukturamplituden einem Normalverteilungsgesetz unterliegen. Nach einem Satz der Wahrscheinlichkeitsrechnung ist in diesem Fall für den wahrscheinlichsten Parametersatz die Quadratsumme der Abweichungen ein Minimum:

$$18) \sum_{n=1}^N w_n ||F_n^{obs} - F_n^{calc}||^2 \rightarrow Min$$

Durch eine Gewichtsfunktion $w(F_n)$, etwa

$$19) w_n(F_n) = \sigma^{-2} = (A + B\sigma_c^2 + CF_n + DF_n^2)^{-1},$$

berücksichtigt man, daß starke Reflexe durch die Extinktion mit großen Meßfehlern behaftet sind und schwache wegen der ungünstigen Intensitätsstatistik und des relativ starken Beitrags der thermisch diffusen Streuung unzuverlässig sind. Das Gewichtssystem kann bei vollständigem und korrektem Modell im wesentlichen nach zwei Methoden überprüft werden:

a) Die Varianz S einer Beobachtung mit Einheitsgewicht

$$20) S = \frac{1}{n_F} \sum_{i=1}^n \left(\frac{F_i^{obs} - F_i^{calc}}{\sigma} \right)^2 \approx 1$$

bei n_F Freiheitsgraden und n Beobachtungen sollte verteilt sein wie χ^2/n_F .

Gilt dann

$$21) \frac{1}{n_F} \chi_{n_F, 1-\alpha}^2 < S < \frac{1}{n_F} \chi_{n_F, \alpha}^2$$

so sind die Gewichte auf dem Signifikanzniveau α zutreffend (Abrahams & Keve, 1971).

b) Eine detaillierte Analyse der Verteilung

$$22) \sigma R = \frac{|F^{obs}| - |F^{calc}|}{\sigma |F^{obs}|}$$

wird mit der Normalverteilungsdarstellung ermöglicht.

Beide Methoden erlauben außerdem einen Vergleich mit den Ergebnissen anderer unabhängiger Messungen und werden im einzelnen später besprochen.

Die Entwicklung der Strukturamplituden in eine Taylorreihe, Abbruch nach dem zweiten Glied und Nullsetzen der ersten Ableitung nach den Parametern p_i führen zu den n Normalgleichungen für die Parameteränderungen $x_i = p_i - a_i$ bei m Beobachtungen:

$$23) \quad \underline{\underline{A}} \vec{x} = \vec{v}$$

mit

$$\underline{\underline{A}} = (a_{ij})$$

$$\vec{x} = (x_i)$$

$$\vec{v} = (v_i)$$

$$a_{ij} = \sum_{r=1}^m w_r \frac{\partial F_r}{\partial p_i} \frac{\partial F_r}{\partial p_j}$$

$$v_i = \sum_{r=1}^m w_r \frac{\partial F_r}{\partial p_i} (F_r^{obs} - k F_r^{calc}(a_1 \dots a_n))$$

Das Gleichungssystem hat nur dann eine Lösung, wenn die inverse Matrix $\underline{\underline{A}}^{-1}$ existiert:

$$24) \quad \vec{x} = \underline{\underline{A}}^{-1} \vec{v} ; \quad \underline{\underline{A}}^{-1} = (b_{ij})$$

Die Elemente b_{ij} sind proportional zur Korrelation zwischen den Parametern p_i und p_j . Die Korrelationskoeffizienten definiert man als

$$25) \quad d_{ij} = b_{ij} / (b_{ii} b_{jj})^{1/2}$$

Besonders große Korrelationskoeffizienten ($0.6 < d < 0.99$) finden sich sowohl zwischen Skalen-, Extinktions- und Temperaturfaktoren als auch zwischen den atomaren Parametern nahezu symmetrisch äquivalenter Atome.

4) Deformationsdichtebestimmung durch Kombination von Röntgen- und Neutronenbeugung an Einkristallen

Die Deformationselektronendichte¹⁾ $\Delta\rho$ beschreibt die Abweichungen der molekularen Elektronendichte ρ_{mol} von der hypothetischen Verteilung eines aus freien Atomen aufgebauten Moleküls (" Promolekül ")

$$26) \quad \Delta\rho = \rho_{\text{mol}} - \rho_{\text{mol}}^{\text{frei}} \quad \text{mit} \quad \rho_{\text{mol}}^{\text{frei}} = \sum \rho_{\text{Atom}}^{\text{frei}}$$

und erlaubt damit Aussagen über

- die Dichte der Bindungselektronen und der einsamen Elektronenpaare,
- deren Ausrichtung bezüglich der Bindungsrichtung und des Kristallfelds,
- den Bindungscharakter
- und die effektiven Ionenladungen und elektrischen Momente höherer Ordnung.

Durch Kombination von elastisch kohärenter Röntgen- und Neutronenbeugung läßt sich eine entsprechend der atomaren Temperaturbewegung verschmierte Dichte $(\Delta\rho)_T$ auf folgende Weise berechnen:

- a) Aus einem Röntgenexperiment erhält man die Ladungsdichteverteilung der Rumpf- und Valenzelektronen $\rho(x)$;
- b) die atomaren Lage- und thermischen Parameter werden mit Neutronenbeugung bestimmt.
- c) Damit ergibt sich mit sphärischen Formamplituden die Elektronendichte des Promoleküls $\rho_{(n), \text{mol}}^{\text{frei}}$.
- d) Die Differenzelektronendichte ist dann das Ergebnis einer sogenannten Differenzfouriersynthese

$$27) (\Delta\rho)_T = \frac{\rho(x)}{k} - \sum \rho_{(n), \text{mol}}^{\text{frei}} = \frac{1}{V} \sum_{hkl} \left\{ \frac{F_{(hkl)}^{\text{obs}}}{k} \cdot \frac{F_{(n)}^{\text{calc}}}{|F_{(n)}^{\text{calc}}|} - F_n^{\text{calc}} \right\} \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j^{(n)})$$

Den beobachteten Beträgen der Röntgenstrukturamplituden wird dabei die berechnete Phase der Neutronenstrukturamplituden zugeordnet, da die Wahrscheinlichkeit eines Vorzeichenwechsels wegen der Abweichung von der Kugelsymmetrie der Streuzentren bei Zentrosymmetrie vernachlässigbar klein ist. Für azentrische Strukturen resultieren daraus systematische Fehler, zu deren Korrektur spezielle Verfahren (Coppens, 1972) angewendet werden. Der Fehler der experimentellen Deformationsdichte setzt sich zusammen aus den Fehlern der beobachteten Röntgenstrukturamplituden, der atomaren Parameter des Promoleküls und des Skalenfaktors k . Dieser hängt bei der Verfeinerung zusätzlich noch von den zur Berechnung der theoretischen Atomformamplituden verwendeten Wellenfunktionen ab. Bei Vernachlässigung der Korrelation zwischen $\rho(x)$, $\rho_{(n), \text{mol}}^{\text{frei}}$ und k folgt für

die Standardabweichung σ nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz

$$28) \sigma^2(\Delta \rho) = \left(\frac{\sigma^2(\rho(x))}{k} \right)^2 + \left(\sigma \left(\sum_{(n), mol} \rho_{frei} \right) \right)^2 + \left(\frac{\sigma(k)}{k} \right)^2 \left(\frac{\rho(x)}{k} \right)^2.$$

Der erste Summand ergibt mit Ausnahme spezieller Lagen einen nahezu konstanten Anteil

$$29) \left(\frac{\sigma(\rho(x))}{k} \right)^2 = \frac{1}{V} \sum_{hkl} \frac{\sigma^2(F_{(x)}^{obs})}{k^2} \cos^2(2\pi \vec{H} \cdot \vec{r}_j^{(h)}).$$

Der Mittelwert über die Elementarzelle

$$30) \left\langle \frac{\sigma(\rho(x))}{k} \right\rangle$$

für die in dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen beträgt etwa $0.05 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

Der Einfluß des zweiten und dritten Terms führt nach Rees (1976) zu einem Fehler im Bereich der Bindungselektronen von $0.02 - 0.05 \text{ e}/\text{\AA}^3$ und nimmt nur in unmittelbarer Nähe der Atomrümpfe $0.2 - 1. \text{ e}/\text{\AA}^3$ an. Bei schweren Atomen kann dieser Fehlerbeitrag noch um ein Vielfaches größer sein. Als mittleren Fehler der Deformationselektronendichte im Bereich der Bindungselektronen- und einsamen Elektronenpaare ergibt sich insgesamt etwa $0.1 \text{ e}/\text{\AA}^3$ entsprechend $15 - 30\%$ der beobachteten Elektronendichten.

- 1) Anmerkung: Die Begriffe " Deformationselektronendichte, Deformationsdichte und Differenzelektronendichte " werden in dieser Arbeit als Synonyme verwendet.

5) Profilanalyse bei Pulverdiffraktion

Die Einkristallverfahren werden in dieser Arbeit durch Pulverdiffraktions- experimente mit Neutronenbeugung ergänzt. Neben geringeren experimentellen Schwierigkeiten bei der Änderung der physikalischen Bedingungen und der Probenpräparation sind auch die Korrekturen der Absorption, Extinktion und Vorzugsorientierung leichter abzuschätzen oder zu vernachlässigen. Die Pulvermethode ist u.a. zur Untersuchung von Phasenübergängen, Kationenverteilungen, Defektstrukturen und zur Verfeinerung einfacher Kristallstrukturen geeignet. Dazu verwendet man die Profilanalyse (Rietveld, 1967), die es erlaubt, auch Intensitäten auszuwerten, die aus mehreren Braggreflexen zusammengesetzt sind.

Für jeden Streuwinkel $2\theta_i$ des Spektrums summiert man über die Beiträge aller Braggreflexe in der Nachbarschaft und vergleicht die berechnete Intensität y_i^{calc} mit der beobachteten y_i^{obs} . Die Strukturparameter a_i werden dann nach der Methode der kleinsten Quadrate variiert, um die Größe

$$31) \quad \chi^2 = \sum_i w_i (y_i^{\text{obs}} - k y_i^{\text{calc}})^2$$

zu minimalisieren. Die Summation läuft über alle Punkte i mit den Gewichten

$$32) \quad w_i \sim \frac{1}{\sigma_i^2} = \frac{1}{y_i^{\text{obs}}}.$$

Jeder Braggreflex kann durch eine Gaussverteilung $y_{i,k}$ mit der Halbwertsbreite H_k - einer Funktion des Streuwinkels und der Variablen U, V, W - beschrieben werden

$$33) \quad H_k^2 = U (\tan \theta_k)^2 + V \tan \theta_k + W.$$

Die Gaussfunktion

$$34) \quad y_{i,k} = I_k \exp \left(- \frac{4 \ln 2}{H_k^2} (2\theta_i - 2\theta_k)^2 \right)$$

wird bei $1.5 H_k$ Abstand vom Zentrum θ_k abgebrochen. Streuwinkel und Intensität I_k werden durch die strukturellen Parameter bestimmt:

$$35) \quad I_k = t \cdot F_k^2 \cdot j_k \cdot L_k$$

t : Detektorschrittweite
 j_k : Multiplizität
 F_k : Strukturamplitude

Durch zwei zusätzliche Parameter werden Reflexasymmetrie und Zählernullpunkt erfaßt. Kleine Änderungen der Gitterkonstanten bewirken große Änderungen von λ^2 und ermöglichen damit eine Verfeinerung mit hoher Präzision ($\Delta a \sim 0.001 \text{ \AA}$).

III Kristallstruktur der untersuchten Formiate

1) Experimentelles und Verfeinerung

Im folgenden werden die Ergebnisse der Strukturanalysen von Calcium- und Kupferformiat (Neutronenbeugung an Einkristallen und Pulver) und Zinkformiat Dihydrat (Röntgenbeugung) dargestellt. Experimentelle Details dieser Messungen sowie die verwendeten Streulängen und Formamplituden sind in den Tabellen III_{1.1}– III_{1.3} aufgeführt; die Parameterlisten sind im Anhang unter VIII_{1.1}– VIII_{1.6} angegeben.

a) Neutronenbeugungsuntersuchungen an α -Ca(HCOO)₂

Einkristalle erhielten wir durch Umkristallisation von analysenreinem Calciumformiat in Pulverform (Fa. Merck; E 101). Die Neutronenmessungen wurden bei 100 und 296 K mit einem Displex Kryostat am D8-Diffraktometer des Instituts Laue-Langevin (Grenoble) durchgeführt. Eine Kugel mit 0.935(5) mm Radius war zur Vermeidung von Umweganregung ungefähr in (255)-Richtung parallel zur φ -Achse orientiert.

Eine Überprüfung der Auslöschungsregeln bestätigte die Raumgruppe Pcab (Nitta & Osaki, 1948) und damit die Stabilität der orthorhombischen α -Phase zwischen 100 K und Zimmertemperatur. Der experimentell bestimmte Absorptionskoeffizient betrug 0.074(6) mm⁻¹. Die berechneten Transmissionskoeffizienten waren konstant innerhalb der Standardabweichung. Aus der Verfeinerung der Winkelstellungen von 12 Reflexen ergaben sich die in Tabelle VIII_{1.1} angegebenen Gitterkonstanten.

Ausgehend vom Strukturvorschlag von Nitta & Osaki (1948) wurde die Funktion

$$36) \quad \chi^2 = \sum w (|F^{obs}| - |F^{calc}|)^2$$

nach der Methode der kleinsten Quadrate minimalisiert. Dabei erstreckte sich die Summation über alle Reflexe mit Einheitsgewichten für $F^{obs} > 2\sigma(F^{obs})$ und mit $w=0.1$ für $F^{obs} < 2\sigma(F^{obs})$. Die Wasserstoffatome der Formiatgruppen wurden aus Differenzfouriersynthesen lokalisiert. In den letzten Zyklen der Verfeinerung wurden anisotrope Temperaturkoeffizienten für alle Atome eingeführt und ein Parameter für isotrope Extinktion verfeinert. Der maximale Extinktionsparameter y betrug 0.973. Verfeinerungen mit einem anisotropen Extinktionsmodell nach Coppens & Hamilton führten zu keiner signifikanten Verbesserung des R -Wertes.

Tab. III_{1.1} Experimentelle Details der Einkristallmessungen

	$\text{Cu}(\text{DCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		$\text{Ca}(\text{HCOO})_2$		$\text{Zn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
Temperatur [K]	296	120	296	100	296	
Raumgruppe	$P2_1/a$	$P2_1/n$	Pcab	Pcab	$P2_1/c$	
Kristallzucht	Lösungszucht	Lösungszucht	Umkristallisation	Umkristallisation	Lösungszucht	
Kristallflächen	$(001), (110)$	$(001), (110)$	Kugel	Kugel	$(110)(001)(010)$	
Kristallvolumen [mm ³]	~ 10	~ 14	3.42(5)	3.42(5)	.06	
Kristallorientierung	(110)	allgemein	(255)	(255)	(110)	
Absorptionskoeff. [mm ⁻¹]	.010	.043	.074(6)	.074(6)	4.544	
Transmissionsbereich	-	-	-	-	.162 - .359	
Diffraktometer	D8 (Grenoble)	D8 (Grenoble)	D8 (Grenoble)	D8 (Grenoble)	Syntex P2 ₁	
Kühlsystem	-	Displex	-	Displex	-	
Wellenlänge [Å]	.9060	.9060	.9106(2)	.9106(2)	.71069	
Meßmethode	$\omega - 2\theta$	$\omega - 2\theta$	$\omega - 2\theta$	$\omega - 2\theta$	$\omega - 2\theta$	
$\sin \theta / \lambda$	.55	.65	.55	.65	.99	
Reflexanzahl	805	1893	645	1800	5146	
-symm. nicht	605	1204	576	937	1707	
äquivalent						
-beobachtet	596	1190	541	869	1395	
Interne Konsistenz	-	.02	-	.03	.027	
Gewichtssystem	$G^2 = 4.75 + 6_c^2 + (0.5F)^2 - .875F$	$.07 + 36_c^2 + (0.4F)^2 - .04F$	$1 (F > 2\sigma(F)); 100 \text{ sonst}$			
S	.38	1.1	.83	.72	1.1	
R(F)	.022	.033	.029	.025	.043	
$R_w(F)$	.022	.028	.033	.030	.052	

b) Neutronenbeugungsuntersuchungen an $\text{Cu}(\text{DCOO})_2 \cdot 4 \text{D}_2\text{O}$ (DCFT)

Kristalle von DCFT fielen nach langsamem Abkühlen einer gesättigten Lösung von Kupferoxid, deuterierter Ameisensäure und schwerem Wasser aus. Unter Normalbedingungen neigen die Kristalle zur Abgabe des Kristallwassers. Daher wurde ein Plättchen mit (001)- und (110)-Flächen in eine Quarzkapillare (Wandstärke 0,01 mm) eingeschmolzen und zur Vermeidung von Mehrfachstreuung mit der (110)-Achse mehrere Grad zur φ -Achse geneigt orientiert.

Die Untersuchungen der paraelektrischen ($T = 296 \text{ K}$) und der antiferroelektrischen ($T_C = 236 \text{ K}$) Phase erfolgten im ω -scan mit variabler Bereichs-Schrittweite am D8-Diffraktometer (ILL). Bei der verwendeten Wellenlänge betrug der experimentell bestimmte $\lambda/2$ -Beitrag weniger als 0,06(2) %. Die Gitterkonstanten beider Phasen ergaben sich durch Ausgleichsrechnung aus den Winkelstellungen von 12 bzw. 15 Reflexen.

Bei der Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate erstreckte sich die Summation über alle Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$. Ausgangspunkt war ein Strukturvorschlag von Okada & Sugie (1968). Mit den Lageparametern und anisotropen Temperaturschwingungen wurden isotrope Extinktion, Besetzungszahlen und Streulängen der Deuteriumatome der Wassermoleküle verfeinert. Die Angabe der Wasserstoffposition H(6) von Okadas Arbeit erwies sich dabei als falsch. Vielmehr zeigten Differenzfourierdarstellungen schwache positive Dichte zwischen O(4) und D(1) in (100)-Richtung (Abb. V_{3.1}). Diese wurde dem Deuteriumatom D(6) mit einem Populationsparameter $P = 0,10$ entsprechend einer Besetzungswahrscheinlichkeit von 10 % zugeordnet. Die Verfeinerung der Besetzungszahlen bei konstantem Temperaturfaktor erfolgte mit jeweils gleichen mittleren Schwingungsamplituden der Atome D(1), D(2) und D(3) $(\text{D}_2\text{O})_{\text{I}}$ und D(4), D(5), D(6) und D(7) $(\text{D}_2\text{O})_{\text{II}}$. Als absolute Werte wurden die Temperaturfaktoren der Deuteriumatome D(3) und D(4) verwendet, deren Korrelationskoeffizienten δ_{ij} zwischen Schwingungsamplituden und Besetzungszahlen nur 0,63 bzw. 0,71 betrugen und damit deutlich unter den Werten der übrigen Deuteriumatome lagen.

Anfangswerte der antiferroelektrischen Phase waren die atomaren Parameter der paraelektrischen Phase unter Berücksichtigung der in Kapitel V diskutierten Zellverdopplung.

c) Neutronenbeugungsuntersuchung an $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$

Beim langsamen Verdunsten einer Lösung von Kupferoxid in 90 % Ameisensäure fällt eine dunkelblaue nadelförmige Modifikation von $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ aus. Das Pulverdiagramm wurde mit dem hochauflösenden Diffraktometer D1A in der Neutronenleiterhalle des ILL (Hewat & Bailey, 1976) aufgenommen. Ein Auszug der experimentellen Bedingungen ist in Tabelle III_{1.2} angegeben.

Die Einzelspektren I_{obs}^i der acht He^3 -Detektoren wurden auf die Ansprechwahrscheinlichkeit und das Monitorspektrum korrigiert und zu einem Summenspektrum addiert (Abb. III_{1.1}). Ein effektiver Absorptionskoeffizient $\mu = 0.070 \text{ mm}^{-1}$ berücksichtigte Absorption und elastisch inkohärente Wasserstoffstreuung. Die Pulverdiagramme bei 4.2 K, 80 K und 296 K zeigten keine Verletzung der Raumgruppe Pbcu. Ausgangswerte der Verfeinerung nach der Methode der Profilanalyse waren die von Barclay und Kennard (1961) angegebenen Lageparameter und Gitterkonstanten. In einem ersten Verfeinerungszyklus wurden Nullpunkt, Gitterkonstanten und Auflösungsparameter U, V, W angepasst. Die Koordinaten der Wasserstoffatome konnten nach der "Trial and Error"-Methode bestimmt werden. In einem letzten Zyklus wurden dann Lageparameter und isotrope Temperaturfaktoren für die schweren Atome bzw. anisotrope Schwingungsamplituden für die Wasserstoffatome verfeinert.

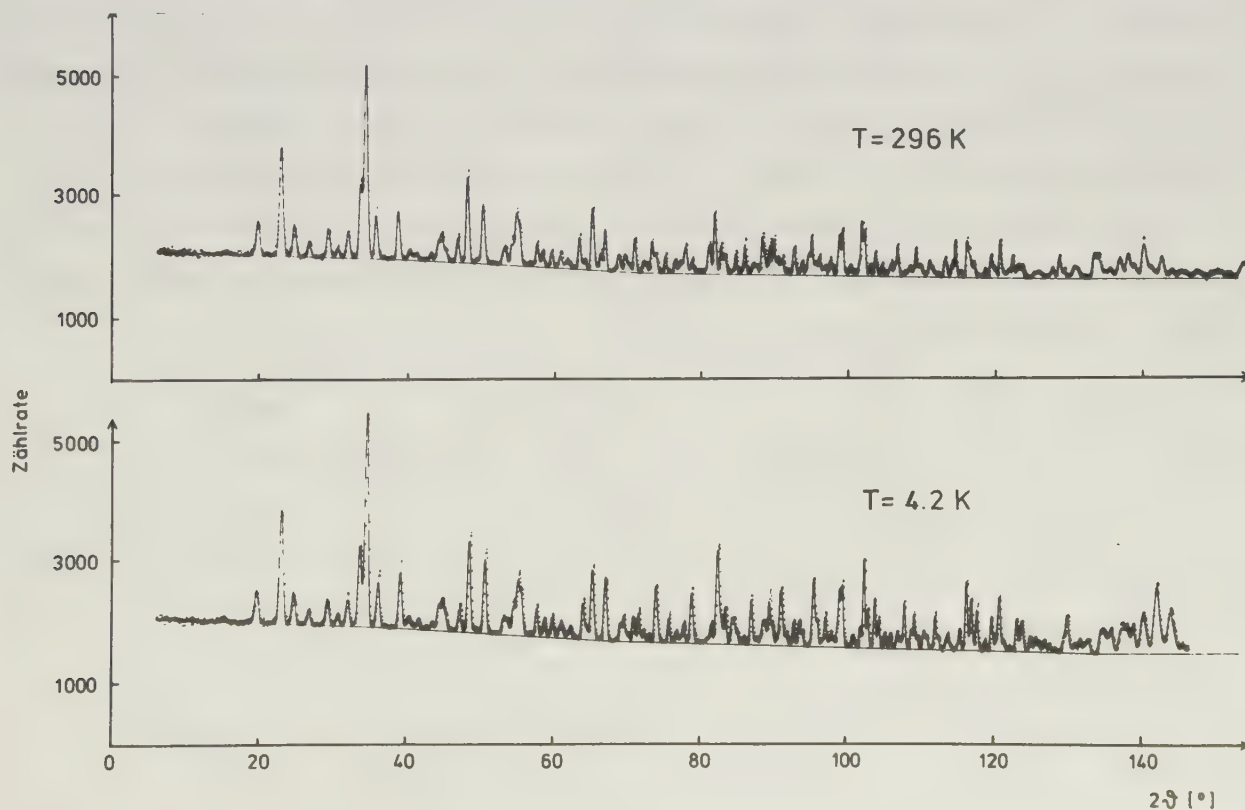


Abb. III_{1.1} Pulverdiffraktionsspektrum von $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$

d) Neutronenbeugungsuntersuchung an $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ - Pulver

Pulvermessungen an α - $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ mit dem D3-Diffraktometer des FR2 in Karlsruhe (Tab. III_{1.2}) bestätigen bei 100 K und 296 K im wesentlichen die zur Berechnung der Elektronendichteverteilung verwendeten Gitterkonstanten (Tab. VII_{1.1}). Weitere Vergleiche mit den atomaren Parametern der Einkristallmessungen waren wegen der hohen Reflexdichte, des ungenügenden Auflösungsvermögens und des hohen inkohärenten Untergrundes nicht möglich.

e) Röntgenbeugungsuntersuchung an $\text{Zn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Kristalle von Zinkformiat Dihydrat erhielten wir durch langsame Abkühlung einer gesättigten Lösung von Zinkcarbonat und Ameisensäure. Ein Kristall mit den Abmessungen $0.375 \cdot 0.35 \cdot 0.525 \text{ mm}^3$ wurde mit der b^* - Achse parallel zur φ - Achse orientiert. Die angewandte Meßmethode mit dem Syntex P2₁ Diffraktometer war ein kontinuierlicher $\omega - 2\theta$ -scan mit konstanter Geschwindigkeit ($0.07^\circ/\text{sec}$), variabler Bereichsbreite ($3. - 4.^\circ$) und automatischer Koinzidenz- und Untergrundkorrektur. Die Gitterkonstanten ergaben sich durch Verfeinerung der Winkelstellungen von 15 Reflexen. Eine Überprüfung der Auslöschungen bestätigte die Raumgruppe $P2_1/c$. Neben der Polarisations-, Lorentz- und Absorptionskorrektur wurde auch die anomale Dispersion der Zn^{2+} -Ionen ($f' = 0.3$, $f'' = 1.55$ für Mo $K\alpha$) berücksichtigt.

Ausgehend von den Parametern des Manganformiat Dihydrat ergab sich mit einem isotropen Extinktionsparameter g und anisotropen Temperaturfaktoren für die schweren Atome ein $R(F) = 0.048$. Aus Differenzfouriersynthesen konnten dann die Lageparameter der Wasserstoffatome H(1) bis H(6) bestimmt werden. Die stark anisotrope Schwingung des Sauerstoffatoms O(6) erschwerte jedoch eine genaue Bestimmung der Lage des Atoms H(6).

Tab. III_{1.2} Experimentelle Details der Pulvermessungen

	$\text{Cu}(\text{HCOO})_2$	$\text{Ca}(\text{HCOO})_2$
Diffraktometer	D1A (Grenoble)	D3 (Karlsruhe)
Monochromator	Ge (115)	Cu (311)
Wellenlänge [$\text{\AA}$]	1.9063	1.0150(4)
Monitor [c/sec]	150	360
Aktives Proben- volumen [cm^3]	.670	16.0
Detektorsystem	8 He^3 -Zähler	5 He^3 -Zähler
Effektive Koll.	$\alpha_1=15', \alpha_2=40'$	$\alpha_1=14', \alpha_2=18', \alpha_3=23'$
Soller Koll.	$\alpha_3=10'$	-
Meßbereich	$4^\circ < 2\theta < 160^\circ$	$5^\circ < 2\theta < 60^\circ$
Schrittweite [$^\circ$]	.050	.100
Kryostat	He-Bad-Kryostat	He-Refrig. Geschlossenes System

Tab. III_{1.3} Streulängen und atomare Formamplituden

Atom	Streulänge	Atomformamplitude	mag. Formamplitude
Ca	.466 (Bacon, 1975)	$f(\text{Ca}^{2+})$ (Intern. Tab., 1962)	-
Cu	.7689 (Schneider, 1976)	-	$f(\text{Cu}^{2+})$ (Menzinger et al., 1969)
Zn	-	$f(\text{Zn}^{2+})$ (Intern. Tab., 1962)	-
O	.5804 (Dilg et al., 1971)	$f(\text{O}^{2-})$ (Cromer & Mann, 1968)	-
C	.6648 (Koester&Nistler, 1975)	$f(\text{C})$ (Cromer & Mann, 1968)	-
H	-.3740 (Bacon, 1975)	$f(\text{H})$ (Stewart et al., 1965)	-

2) Ergebnisse

a) Metallumgebung.

Die Struktur von Calciumformiat besteht im wesentlichen aus Ketten von Ca^{2+} Ionen in c - Richtung, die durch Formiatgruppen verbunden sind. Zum Koordinationspolyeder der Metallatome gehören sieben Formiatsauerstoffe mit Abständen zwischen 2.323(1) Å und 2.546(1) Å bei 100 K und 2.315(2) Å und 2.556(2) Å bei 296 K (Abb. III_{2.1}). Der mittlere Metall - Sauerstoffabstand entspricht ungefähr der Summe der Ionenradien von Ca^{2+} und O^{2-} .

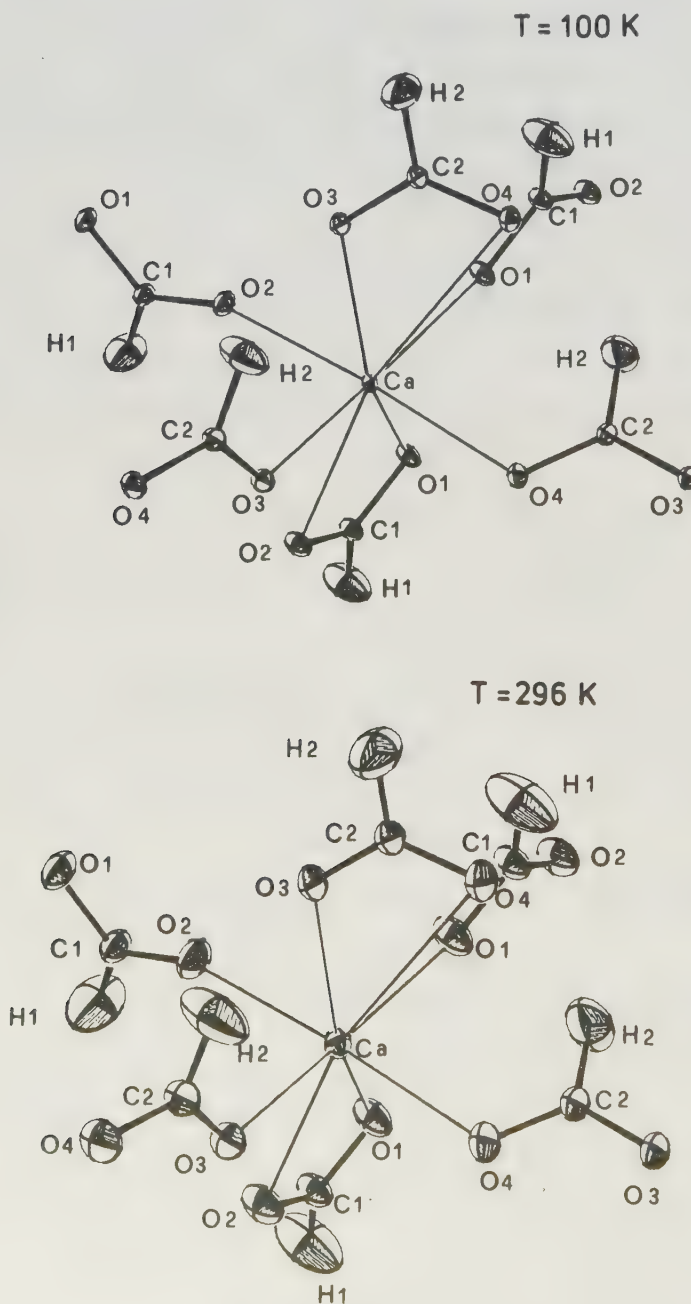


Abb. III_{2.1} Koordination der Calciumionen

DCFT ist aus aufeinanderfolgenden Schichten von Kupferformiat und Wasser mit einer eisähnlichen Anordnung der Wassermoleküle aufgebaut. Im Gegensatz dazu besteht die Struktur von α - $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ ("königsblaue Modifikation") aus Schichten von Kupferionen in allgemeiner Lage senkrecht zur c -Achse, die durch Karboxylgruppen verbunden sind. Die Abstände der nächsten Nachbarn innerhalb der Ebenen betragen $5.891 \text{ \AA}$ und $3.424 \text{ \AA}$ bei 296 K . Die Koordinationsabstände in der Ebene der Kupferionen liegen bei beiden Formiaten deutlich unterhalb der Ionenradiensumme ($\sim 2.28 \text{ \AA}$) und deuten auf kovalente Bindungsanteile hin. Die Sauerstoffatome von vier verschiedenen Formiatgruppen in der a,b -Ebene und zwei Wassermolekülen bilden die Koordinationsoktaeder der Kupferionen bei DCFT.

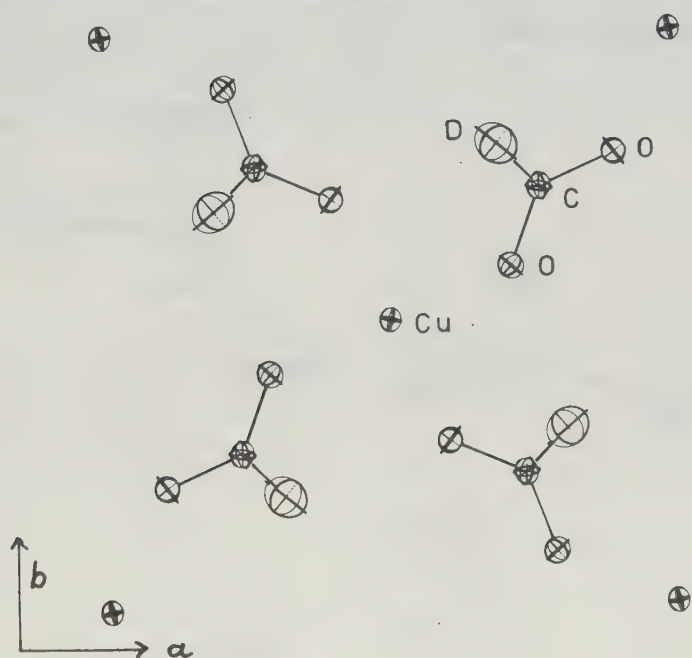


Abb. III_{2.2} Koordination der Kupferionen in der a,b -Ebene bei DCFT

Während die Oktaederspitze $\text{O}(4)$ nahezu senkrecht über der Ebene des Zentralatoms und der vier Liganden liegt, läßt sich die Koordination beim Anhydrat durch eine Jahn - Teller verzerrte Pyramide darstellen:

Vier Formiatsauerstoffatome bilden die wie beim Tetrahydrat leicht in Richtung der Diagonalen $\text{Cu} - \text{O}(2)$ gestreckte Grundfläche mit Abständen zwischen $1.938 \text{ \AA}$ und $1.993 \text{ \AA}$; die Koordinationsbindungsrichtung des fünften Sauerstoffatoms $\text{O}(3)$ im Abstand von $2.410 \text{ \AA}$ bildet mit der Flächennormalen einen Winkel von etwa 30° (Abb. III_{2.3}).

Während das Koordinationsoktaeder bei DCFT die Sauerstoffatome von vier Formiatgruppen und zwei Wassermolekülen bilden, gehört bei $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ ein Formiat-sauerstoff gleichzeitig zur Spitze und zur Grundfläche einer anderen Pyramide und bewirkt so die starke Verzerrung. Cu - O-Abstände und Winkel beider Polyeder sind sehr ähnlich und entsprechen einer Besetzung der d-Orbitale mit $(d_{x^2-y^2})^1(d_{z^2})^2$. In Richtung der z - Achse herrscht wegen der Besetzung von $(d_{z^2})^2$ mit zwei Elektronen die größere Elektronendichte. Die Liganden in dieser Richtung werden daher stärker abgestoßen und einen größeren Abstand zum Zentralion einnehmen als die vier Liganden in der x, y - Ebene. Aus dem regulären Oktaeder wird bei DCFT ein in z - Richtung gedehntes Oktaeder, das beim Anhydrat aus strukturellen Gründen noch zusätzlich verzerrt ist. Kupfer - Sauerstoffabstände und die Kontraktion der Koordinationspolyeder bei Temperaturerniedrigung sind ebenfalls vergleichbar.

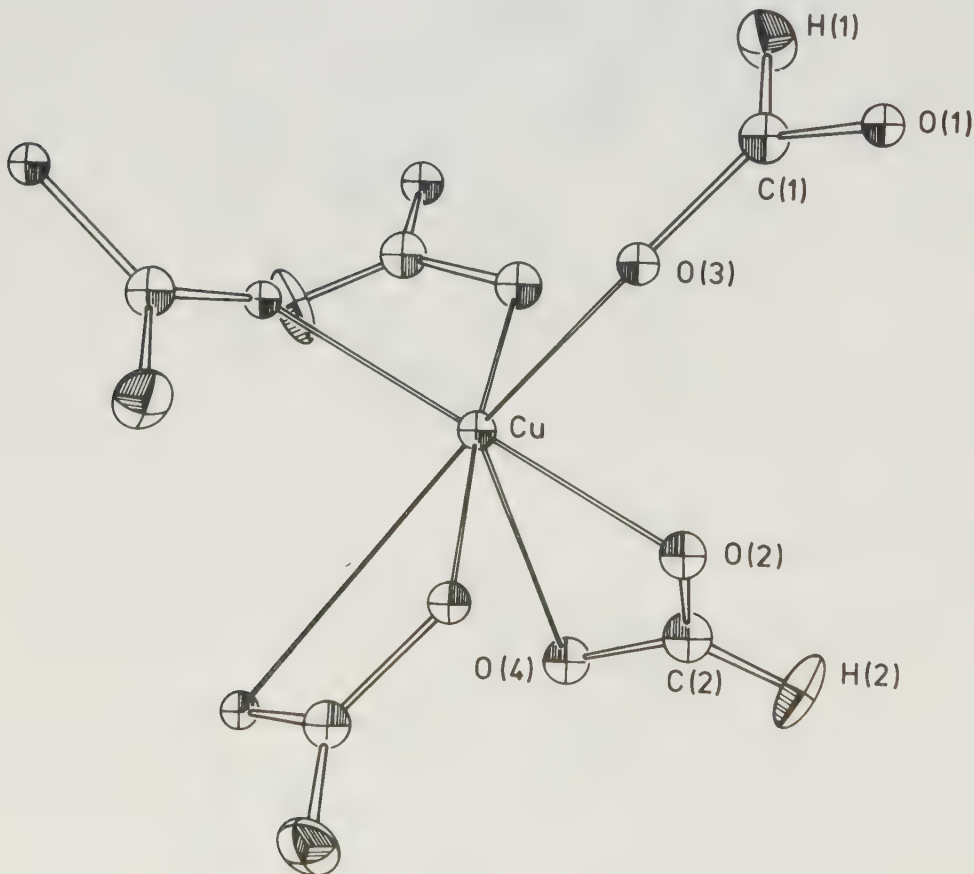


Abb. III_{2.3} Koordination der Kupferionen bei $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$

Tab. III_{2.1} Metall - Sauerstoff-Koordinationa) Ca(HCOO)₂

	100 K	296 K		100 K	296 K
Ca -O(1)	2.509(1)	2.520(2)	Ca -O(1)'	2.352(1)	2.350(2)
Ca -O(2)	2.546(1)	2.556(3)	Ca -O(2)'	2.323(1)	2.315(2)
Ca -O(3)	2.430(1)	2.426(2)	Ca -O(3)'	2.405(1)	2.409(2)
Ca -O(4)	2.347(1)	2.347(2)	Ca -O(4)'	3.420(1)	3.433(2)

b) Cu(DCOO)₂ · 4D₂O

	120K	296K		120K
Cu(1) - O(1,1)	1.954(2)	1.964(1)	Cu(2) - O(1,2)	1.968(2)
Cu(1) - O(2,1)	1.990(2)	1.995(1)	Cu(2) - O(2,2)	1.982(2)
Cu(1) - O(4,1)	2.364(2)	2.386(2)	Cu(2) - O(4,2)	2.347(2)
O(1,1) - Cu(1)-O(4,1)	88.34(7)	88.42(6)	O(1,2) - Cu(2)-O(2,2)	91.74(7)
O(1,1)' - Cu(1)-O(4,1)	91.66(7)	91.59(6)	O(1,2)' - Cu(2)-O(2,2)	88.26(7)

c) Cu(HCOO)₂

	4.2 K	80 K	296 K
Cu -O(1)	1.947(5)	1.949(5)	1.950(5)
Cu -O(2)	1.968(5)	1.968(5)	1.986(6)
Cu -O(3)	1.987(5)	1.985(5)	1.993(5)
Cu -O(4)	1.944(5)	1.941(5)	1.938(5)
Cu -O(3)'	2.371(5)	2.389(5)	2.410(5)
O(1)-Cu-O(2)	88.5(2)	88.8(2)	88.9(2)
O(1)-Cu-O(3)	95.7(2)	95.3(2)	95.8(2)
O(2)-Cu-O(4)	88.9(2)	88.8(2)	88.5(2)
O(3)-Cu-O(4)	86.9(2)	87.1(2)	86.8(2)

d) Zn(HCOO)₂ · 2H₂O

Zn(1)-O(1)	2.102(3)	Zn(2)-O(3)	2.166(3)
Zn(1)-O(2)	2.071(3)	Zn(2)-O(5)	2.103(3)
Zn(1)-O(4)	2.145(3)	Zn(2)-O(6)	2.054(4)
O(1)-Zn(1)-O(2)	89.5(1)	O(3)-Zn(2)-O(5)	88.8(1)
O(1)-Zn(1)-O(4)	87.2(1)	O(3)-Zn(2)-O(6)	90.0(2)
O(2)-Zn(1)-O(4)	87.2(1)	O(5)-Zn(2)-O(6)	90.6(1)

Zinkformiat Dihydrat kristallisiert isomorph zu den Dihydraten von Mg (de With et al., 1976), Cd (Post & Trotter, 1974), Cu und Mn (Kay et al., 1968) und Ni (Krogmann & Mattes, 1963) in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Osaki et al., 1963). Die Zinkatome Zn(1) und Zn(2) befinden sich in physikalisch verschiedener Umgebung (Abb. III_{2.4}):

Das Koordinationsoktaeder des Atoms Zn(1) wird durch die Sauerstoffatome von sechs Formiatgruppen gebildet, deren Abstände zwischen 2.071 Å und 2.145 Å liegen. Wie auch bei den isomorphen Dihydraten hat der Ligand O(4) des zweiten Koordinationsoktaeders mit 2.166 Å den größten Zn - O-Abstand. Dieses Sauerstoffatom gehört zu einer Formiatgruppe, deren zweites zum Koordinationspolyeder des Kations Zn(2) gehört und so die (100)-Schichten der Metallionen verbindet. Die trotz des kurzen Zn(2)-O(6)-Abstandes vorhandene stark anisotrope Temperaturbewegung des Atoms O(6) kann auch auf zwei verschiedene Gleichgewichtslagen zurückzuführen sein, die eine Verschmierung der zeitlich und räumlich gemittelten Ladungsverteilung bewirken.

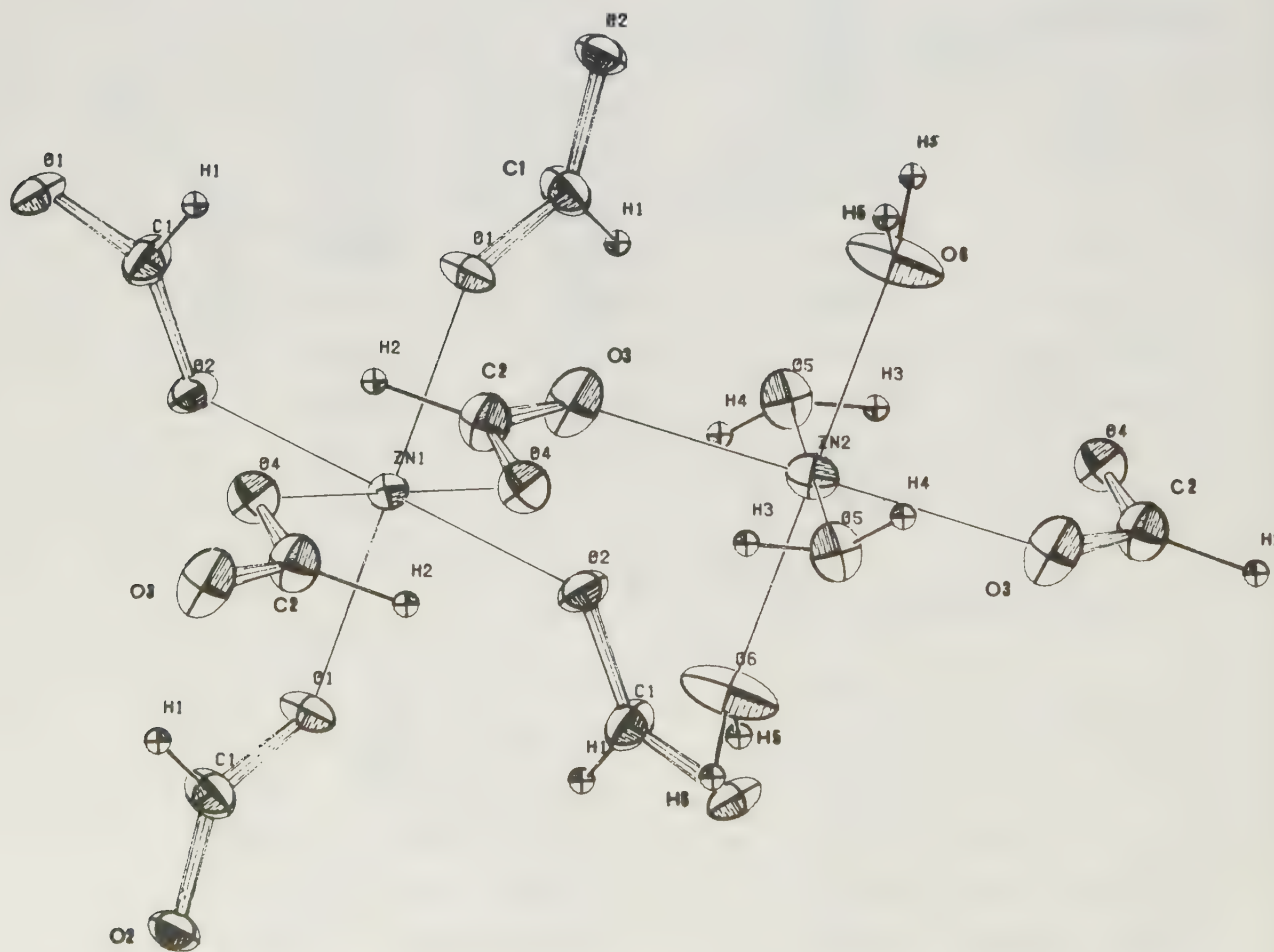


Abb. III_{2.4} Koordination der Zinkionen bei $\text{Zn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Der mittlere Me^{2+} - O-Abstand ist in erster Näherung proportional zum Ionenradius der Metallionen (Abb. III_{2.5})

$$Me^{2+} - O \approx 1.07 r(Me^{2+}) + 1.33 [\text{\AA}]$$

Der Geradenschnittpunkt mit der Ordinate entspricht etwa dem Ionenradius des O^{2-} Ions (Shannon & Prewitt, 1969). Während die Kupferoktaeder wegen der Jahn-Teller Verzerrung sich deutlich von den Zinkoktaedern unterscheiden, ist der Mittelwert der Bindungslängen vom Ionenradius bestimmt und daher sehr ähnlich. Die Zn^{2+} - O-Abstände liegen zwischen den Werten der isomorphen Formate des Mg ($r \approx 0.65 \text{ \AA}$) und des Mn ($r \approx 0.80 \text{ \AA}$) und sind entsprechend kleiner als beim Ca^{2+} -Ion.

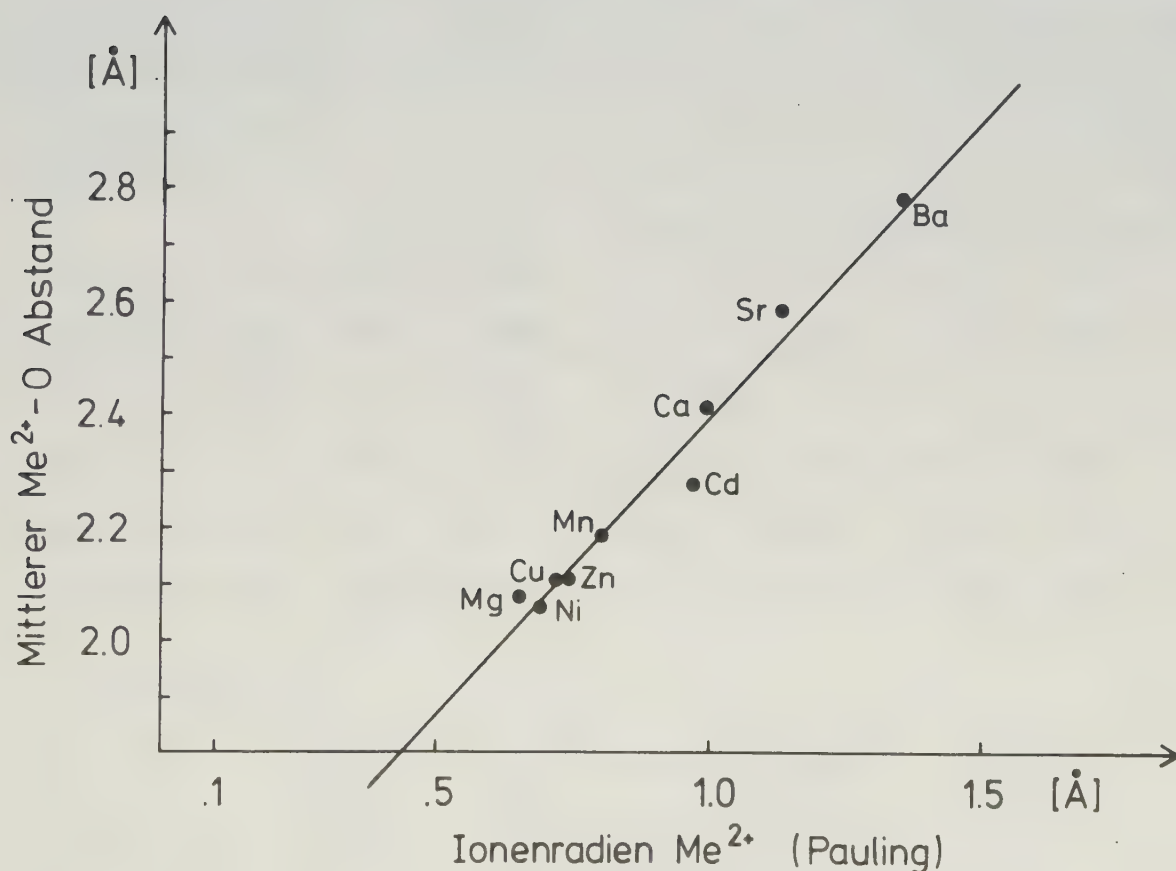


Abb. III_{2.5} Mittlerer Me^{2+} - O-Abstand bei Salzen der Ameisensäure

2b) Formiatgruppen

Durch Kombination der Atomorbitale werden nach der MO - Methode polyzentrische Molekülorbitale gebildet, die sich bei der Karboxylgruppe über vier Atomkerne erstrecken. Dabei stehen die $2s^2$ - und $2p^2$ Orbitale des Kohlenstoffatoms, die $2s^2$ - und $2p^4$ Orbitale der Sauerstoffatome und das $1s$ -Orbital des Wasserstoffatoms zur Verfügung. Bei vollständiger Resonanz wird die Ladungsdichteverteilung zwischen den beiden folgenden Lewis - Grenzstrukturen liegen:



Im Gegensatz zur freien Formiatgruppe werden die C - O-Abstände und der Winkel O - C - O nicht nur vom unterschiedlichen Resonanzcharakter der C - O-Bindungen bestimmt, sondern auch vom Kristallfeld (Coulombfeld, H-Brücken etc.) beeinflusst. Die Energieeigenwerte des Elektronensystems ergeben sich daher als Lösungen der Schrödingergleichung mit einem externen Potential.

Raman-Messungen an Calciumformiat (Krishnan & Ramanujam, 1973) zeigen Aufspaltungen der Linien, die den Schwingungen der Karboxylgruppen zugeordnet werden. Die Strukturanalyse (bei 100 K und 296 K) ergibt damit übereinstimmend signifikante Unterschiede der Bindungslängen und -winkel, die von Kristallfeldeffekten der Calciumumgebungen herrühren (Abb. III_{2.6}).

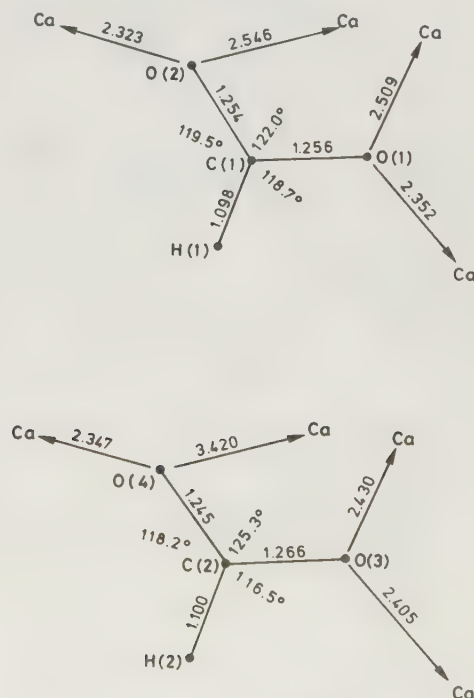


Abb. III_{2.6} Calciumumgebung der Formiatgruppen bei $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$

a) $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$			100 K	296 K	100 K	296 K
C(1)-H(1)	1.098(2)	(1.128)*	1.085(5)	C(2)-H(2)	1.100(2)	(1.130)* 1.081(4)
C(1)-O(1)	1.256(1)		1.245(2)	C(2)-O(3)	1.266(1)	1.261(2)
C(1)-O(2)	1.254(1)		1.244(2)	C(2)-O(4)	1.245(1)	1.232(2)
O(1)-C(1)-O(2)	122.17(8)		122.0(2)	O(3)-C(2)-O(4)	125.02(8)	125.3(2)
O(1)-C(1)-H(1)	118.7(1)		118.4(3)	O(3)-C(2)-H(2)	116.3(1)	116.6(3)
O(2)-C(1)-H(1)	119.1(1)		119.5(3)	O(4)-C(2)-H(2)	118.7(1)	118.2(3)

b) $\text{Cu}(\text{DCOO})_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$		120 K	296 K
C(1,1)-O(1,2)	1.247(2)	C(1,1)-O(1,1)	1.248(1)
C(1,1)-O(2,1)	1.261(2)	C(1,1)-O(2,1)	1.251(1)
C(1,1)-DF(2)	1.094(3)	C(1,1)-DF(1)	1.096(2)
O(1,2)-C(1,1)-O(2,1)	122.8(3)	O(1,1)-C(1,1)-O(2,1)	123.5(1)
O(1,2)-C(1,1)-DF(2)	119.5(2)	O(1,1)-C(1,1)-DF(1)	118.8(1)
O(1,1)-C(1,1)-DF(2)	117.7(2)	O(2,1)-C(1,1)-DF(1)	117.7(1)
C(1,2)-O(1,1)	1.250(2)		
C(1,2)-O(2,1)	1.261(2)		
C(1,2)-DF(1)	1.093(3)		
O(1,1)-C(1,2)-O(2,2)	122.3(1)		
O(1,1)-C(1,2)-DF(1)	119.7(2)		
O(2,2)-C(1,2)-DF(1)	118.2(1)		

c) $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$							
	4.2 K	80 K	296 K		4.2 K	80 K	296 K
C(1) - O(1)	1.240(5)	1.245(5)	1.226(6)	C(2) - O(2)	1.273(5)	1.276(5)	1.265(6)
C(1) - O(3)	1.273(5)	1.261(5)	1.261(5)	C(2) - O(4)	1.281(5)	1.284(5)	1.283(6)
C(1) - H(1)	1.080(7)	1.074(7)	1.079(8)	C(2) - H(2)	1.061(8)	1.069(8)	1.056(10)
O(1)-C(1)-O(3)	122.8(4)	121.8(4)	122.7(4)	O(2)-C(2)-O(4)	123.2(4)	123.4(4)	122.1(4)
O(1)-C(1)-H(1)	120.2(5)	120.5(5)	120.3(5)	O(2)-C(2)-H(2)	117.3(5)	117.3(5)	117.6(5)
O(3)-C(1)-H(1)	116.9(5)	117.6(5)	116.9(5)	O(4)-C(2)-H(2)	119.5(5)	119.3(3)	120.2(6)

d) $\text{Zn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		C(2)-H(2)	1.01(6)
C(1)-H(1)	1.05(6)	C(2)-O(3)	1.258(5)
C(1)-O(1)	1.249(5)	C(2)-O(4)	1.253(6)
C(1)-O(2)	1.252(5)	O(3)-C(2)-O(4)	125.2(4)
O(1)-C(1)-O(2)	124.5(4)	O(3)-C(2)-H(2)	116(4)
O(1)-C(1)-H(1)	115(3)	O(4)-C(2)-H(2)	119(4)
O(2)-C(1)-H(1)	121(3)		

Anm.: Nach Glg. 37 korrigierte Abstände sind mit einem * gekennzeichnet.

Die Sauerstoffatome der Formiatgruppe I gehören zum Koordinationspolyeder eines Calciumatoms und sind außerdem jeweils zu einem anderen Calciumion koordiniert. Die Formiatgruppe II bildet dagegen Brücken zwischen drei verschiedenen Metallionen, wobei O(3) an zwei und O(4) nur an einem Koordinationspolyeder beteiligt ist. Die C - O-Bindungen der Gruppe O(1)-C(1)-O(2) mit der symmetrischen Calciumumgebung zeigen scheinbar vollständige Resonanz. Die Bindungslängen liegen bei 296 K nahe dem Mittelwert der C - O-Abstände einer Reihe von Salzen der Ameisensäure (Abb. III_{2.7}) und somit oberhalb des Wertes für die reine Doppelbindung (1.21 Å).

Der O-C-O-Bindungswinkel von 122° weicht im Gegensatz zur Formiatgruppe II erheblich vom mittleren Winkel (125.3(9)°) ab und deutet auf einen erheblichen Einfluß des Kristallfeldes hin. Die C - O-Bindungen der Gruppe II (O(3)-C(2)-O(4)) mit der asymmetrischen Calciumumgebung sind um 0.021 Å (100 K) bzw. 0.029 Å (296 K) verschieden.

Ähnliche Korrelationen zwischen Bindungslängen der C - O-Gruppen und Nächsten-nachbarabstand der Metallionen wurde auch bei Sr(HCOO)₂·2H₂O (Galigné, 1971) gefunden; bei Lithiumformiat Monohydrat (Thomas et al., 1975) wird dieser Koordinationseffekt durch eine Wasserstoffbrücke kompensiert.

Ebenso ist bei Zinkformiat Dihydrat diejenige Karboxylgruppe, die als Brücke zwischen den (100)-Schichten der Zinkionen wirkt, gegenüber der Formiatgruppe, die Metallionen gleicher Schichten verbindet, gestreckt.

Auch die beiden kristallographisch verschiedenen Formiatgruppen von Kupferformiat Anhydrat werden unterschiedlich vom Kristallfeld beeinflusst. Die C(1)-O(3)-Bindung der Gruppe I (O(1)-C(1)-O(3)) ist mit 1.261(5) Å leicht gedehnt, da O(3) zu den Koordinationstetraedern zweier verschiedener Kupferatome gehört: Zur Grundfläche der tetragonalen Pyramide des Atoms Cu(x,y,z) und zur Spitze des Koordinationspolyeders von Cu($\bar{x}$, $\bar{y}$, $\bar{z}$). Der C(1) - O(1)-Abstand ist dagegen um 0.035(6) Å kürzer und weicht wesentlich von dem von Barclay und Kennard angenommenen mittleren C - O-Abstand (1.273 Å) ab. Der kurze Cu - O(4)-Abstand deutet auf einen kovalenten Bindungsanteil hin, dem eine große C(2) - O(4)-Bindungslänge entspricht (1.283(6) Å). Der O-C-O-Bindungswinkel ist wie bei DCFT leicht gestaucht.

Ein Vergleich der Tieftemperaturuntersuchungen an Formiaten des Magnesiums, Calciums und Kupfers bestätigt als Reaktion auf Kristallfeldänderungen eine Zunahme der C - O-Bindungslängen mit abnehmender Temperatur.

Die großen Hauptachsen der atomaren Schwingungsellipsoide liegen in der Regel senkrecht zur Ebene der Formiatgruppen. Dies ist bei Schichtstrukturen wie DCFT besonders ausgeprägt ($U_{11}/U_{33} \approx 0.5$). Eine Analyse der Translations- und Rotationsschwingungen mit einem Starrkörpermodell nach Schomaker and Trueblood (1968) führte wegen hoher Korrelation nicht zur Konvergenz. Die Vibrationsamplituden der Formiatwasserstoffe werden durch Resonanzschwingung ("Riding motion") beeinflusst. Dies führt zu einer Unterbestimmung des C - H - Abstandes, der nach Cruickshank (1961) näherungsweise korrigiert werden kann:

$$37) \quad (C-H)_{\text{korr}} \approx (C-H)_{\text{exp}} + \delta$$

$$\delta \approx \frac{1}{2r} \frac{u^2}{1+2\pi A^{2/3}}$$

r' : Abstand von der Oszillatorachse

A: Peakhöhe in der Fouriersynthese

u^2 : Mittleres Schwingungsquadrat

δ beträgt im Durchschnitt bei den Untersuchungen in dieser Arbeit etwa 0.038 Å.

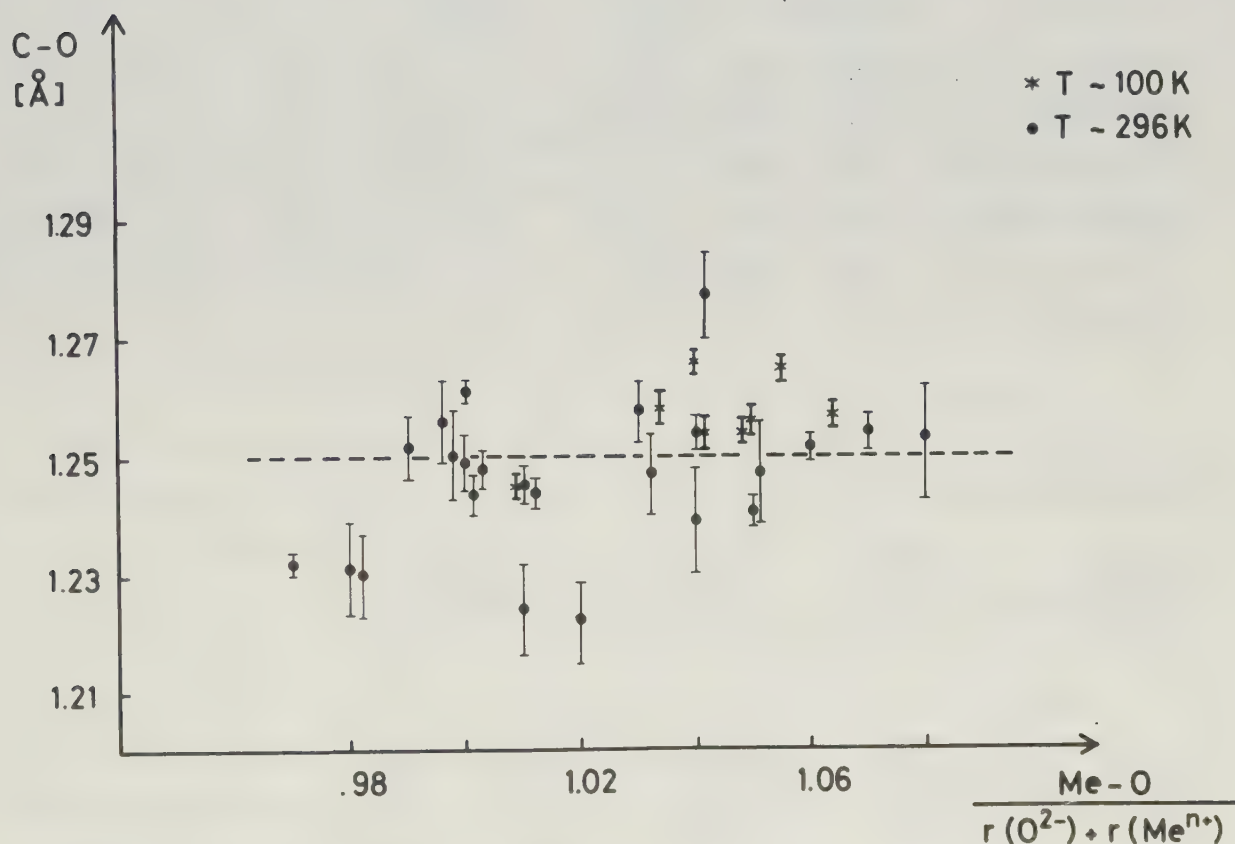


Abb. III_{2.7} C - O-Abstände bei Salzen der Ameisensäure

Tab. III_{2.3} Wassermoleküle und Wasserstoffbrückena) $\text{Cu}(\text{DCOO})_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$

120 K				296 K			
O(3,1)-D(1,1)	.974(3)	D(1,1)-O(3,1)-D(3,1)	107.0(2)	O(3,1)-D(1,1)	.977(5)	D(1,1)-O(3,1)-D(2,1)	106.3(3)
O(3,1)-D(3,1)	.978(3)			O(3,1)-D(2,1)	.961(5)	D(1,1)-O(3,1)-D(3,1)	107.4(3)
O(3,2)-D(1,2)	.974(3)	D(1,2)-O(3,2)-D(2,1)	106.4(2)	O(3,1)-D(3,1)	.966(5)	D(2,1)-O(3,1)-D(3,1)	97.4(4)
O(3,2)-D(2,1)	.975(2)						
O(4,1)-D(4,1)	.970(3)	D(4,1)-O(4,1)-D(5,1)	108.2(2)	O(4,1)-D(4,1)	.967(3)	D(4,1)-O(4,1)-D(5,1)	111.5(4)
O(4,1)-D(5,1)	.978(3)			O(4,1)-D(5,1)	.971(5)	D(4,1)-O(4,1)-D(6,1)	102.1(1)
O(4,2)-D(4,2)	.978(3)	D(4,2)-O(4,2)-D(7,1)	104.4(2)	O(4,1)-D(6,1)	.959(41)	D(4,1)-O(4,1)-D(7,1)	104.1(5)
O(4,2)-D(7,1)	.971(3)			O(4,1)-D(7,1)	.950(8)	D(6,1)-O(4,1)-D(7,1)	122(1)

T = 120K				T = 296K			
A-B...C	A-C	B-C	A-B-C	A-B...C	A-C	B-C	A-B-C
O(4,1)-D(5,1)...O(4,2)	2.710(2)	1.733(3)	176.4(2)	O(4,1)-D(4,1)...O(2,1)	2.819(3)	1.873(2)	165.5(2)
O(4,2)-D(7,1)...O(3,1)	2.741(2)	1.774(3)	173.4(2)	O(3,1)-D(3,1)...O(3,1)	2.791(4)	1.827(5)	175.3(4)
O(3,1)-D(3,1)...O(3,2)	2.760(3)	1.784(3)	174.5(2)	O(4,1)-D(5,1)...O(4,1)	2.742(4)	1.772(5)	177.3(4)
O(3,1)-D(1,1)...O(4,1)	2.756(3)	1.78(3)	173.2(2)	O(3,1)-D(1,1)...O(4,1)	2.786(4)	1.810(5)	176.2(2)
O(3,2)-D(2,1)...O(4,1)	2.727(2)	1.764(3)	168.2(2)	D(4,1)-D(6,1)...O(3,1)	2.786(4)	1.827(4)	177(2)
O(3,2)-D(1,2)...O(4,2)	2.769(3)	1.795(3)	178.2(2)	O(3,1)-D(2,1)...O(4,1)	2.765(4)	1.818(5)	167.8(4)
				O(4,1)-D(7,1)...O(3,1)	2.765(4)	1.818(8)	174.3(7)

b) $\text{Zn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

O(5)-H(3)	.80(6)	O(6)-H(5)	.83(11)
O(5)-H(4)	.78(7)	O(6)-H(6)	.85(13)
H(3)-O(5)-H(4)	118(6)	H(5)-O(6)-H(6)	102(9)

A-H...B	A...B	H...B	A-H...B
O(5)-H(3)...O(4)-C(2)	2.750(4)	1.966(6)	168(6)
O(5)-H(4)...O(2)-C(1)	2.790(4)	2.04(6)	162(7)
O(6)-H(5)...O(1)-C(1)	2.774(5)	1.97(11)	162(11)
O(6)-H(6)...O(3)-C(2)	2.984(6)	1.93(7)	165(9)

2c) Anisotropie und Hauptbindungsrichtungen

Aus einer Projektion der Elementarzelle von Calciumformiat auf die a, b-Ebene senkrecht zur Kettenrichtung der Calciumionen läßt sich die Korrelation der makroskopischen Größen " Ausdehnungskoeffizient, Hauptfestigkeit und Anisotropie der Schallgeschwindigkeit " mit der kristallographischen Struktur erkennen (Abb. III_{2.8}):

- Die durch die beiden Formiatsauerstoffatome festgelegten "Hauptbindungsrichtungen" schließen mit der a - Achse einen mittleren Winkel von etwa 37° und mit der b - Achse von 51° ein. Der Vergleich der Komponenten $(C-O) \parallel a$ und $(C-O) \parallel b$ zeigt eine wesentlich größere Empfindlichkeit der a - Achse auf Längenänderungen der C - O-Bindungen. Die Kontraktion der Karboxylgruppen bei steigender Temperatur entspricht daher überwiegend einem negativen Ausdehnungskoeffizienten in a - Richtung.
- Die Hauptbindungsrichtungen der Formiatgruppen liegen auf Kegeln um die a- und b- Achse mit Öffnungswinkeln von etwa 74° und 102° . Dies ist konsistent mit Messungen der Hauptfestigkeit von Haussühl (1963).
- Die Schallgeschwindigkeit zeigt ein ausgeprägtes Anisotropieverhalten: Eine Transversalwelle mit Polarisationsvektor in (100)- und Wellenzahlvektor in (010)-Richtung breitet sich schneller aus als die reine Longitudinalwelle ($c_{66} > c_{22}$). Dieses Schwingungsverhalten wird ebenfalls durch die Lage der Bindungsrichtungen der Karboxylgruppen ermöglicht (Abb. III_{2.9}).

Aus der zweidimensionalen Struktur von DCFT sind die leichte Spaltbarkeit senkrecht zur c - Richtung sowie das locker gebundene Kristallwasser und die hohe Protonenleitfähigkeit in der a, b-Ebene verständlich. Kristall- und Magnetstruktur der paraelektrischen, antiferroelektrischen und antiferromagnetischen Phasen werden in Kapitel V diskutiert.

Wesentlich weniger richtungsabhängig sind die physikalischen Eigenschaften von $\alpha - Cu(HCOO)_2$, da weder eine Ebene - wie bei DCFT - noch eine Richtung - wie bei Calciumformiat - besonders ausgezeichnet sind. Der positive Expansionskoeffizient entspricht einer Kontraktion des Koordinationspolyeders bei Temperaturerniedrigung, die von der Längenänderung in Richtung Cu - O(3)' dominiert wird.

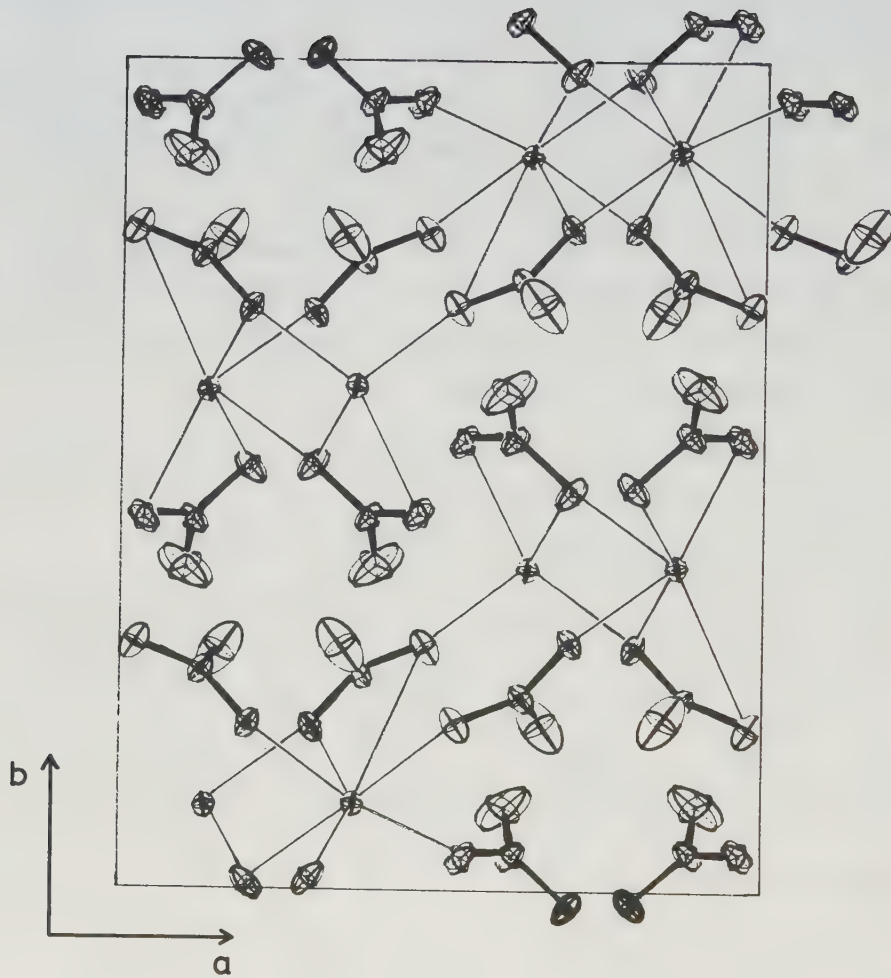


Abb. III_{2.8} Projektion der Elementarzelle von $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ auf die a,b-Ebene

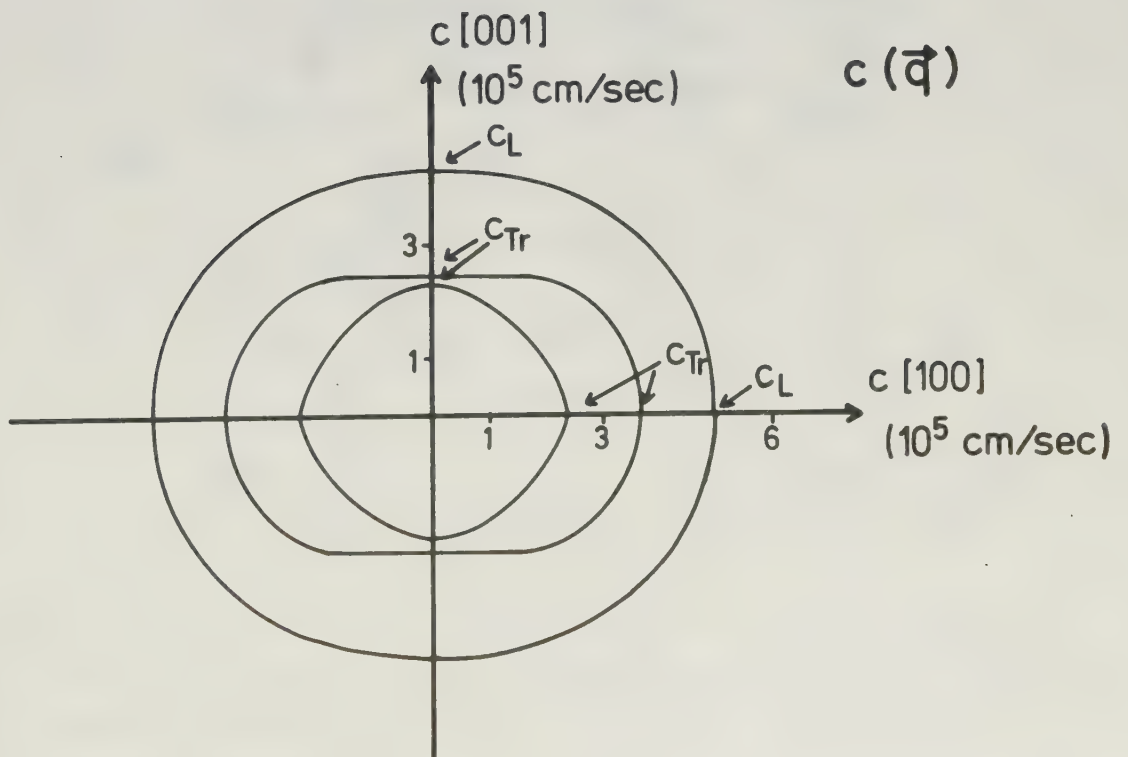
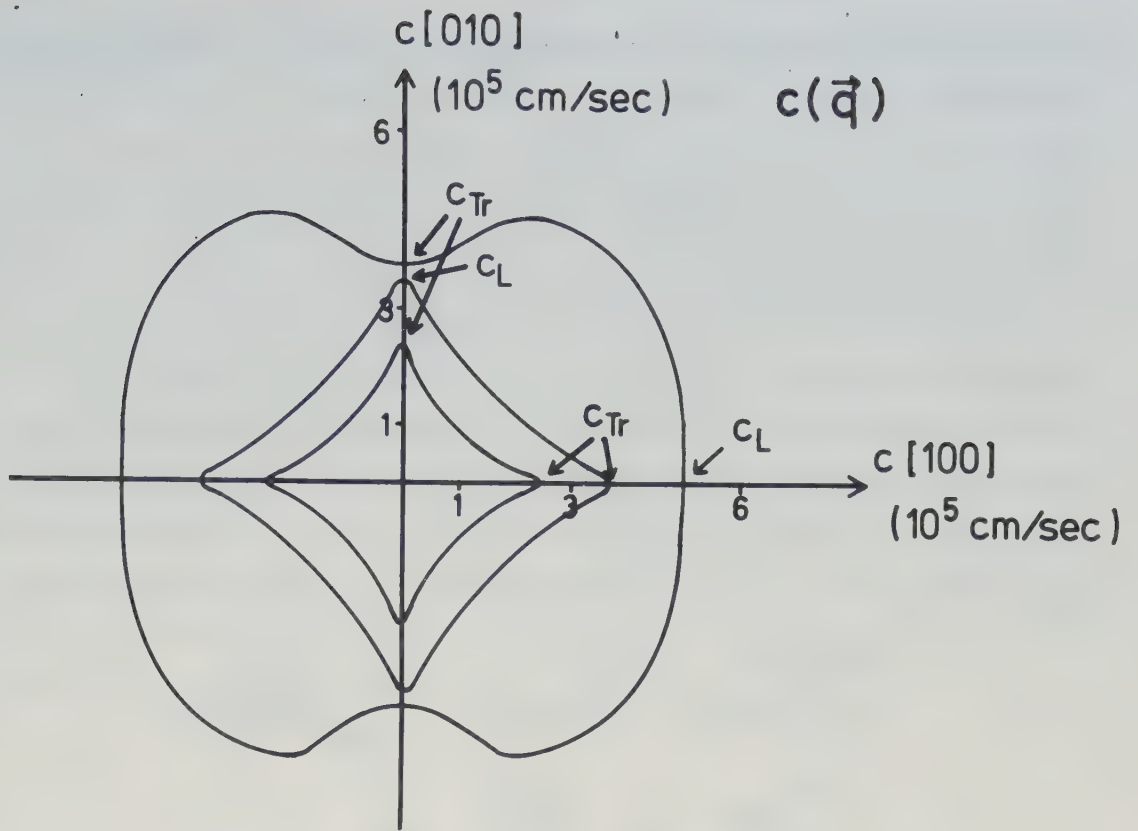


Abb. III_{2.9} Anisotropie der Schallgeschwindigkeit von $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$

Wie auch bei den übrigen Dihydraten wird die dreidimensionale Struktur von Zinkformiat Dihydrat (Abb. III_{2.10}) durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert.

Das Wassermolekül H(3)-O(5)-H(4) bildet Wasserstoffbrücken innerhalb der (001)-Schichten. Das Wassermolekül H(5)-O(6)-H(6) ist Donor für die Sauerstoffatome O(3) und O(4) und hält so die Schichten in (001)-Richtung zusammen. Die Abstände O(5)-O(2), O(5)-O(4) und O(6)-O(1) stimmen mit den für Mg- und Mn-Formiat Dihydrat angegebenen Werten innerhalb von 0,01 Å überein. Die O ... O-Abstände liegen zwischen 2,75 und 2,98 Å und entsprechen mittleren bis schwachen Wasserstoffbrücken.

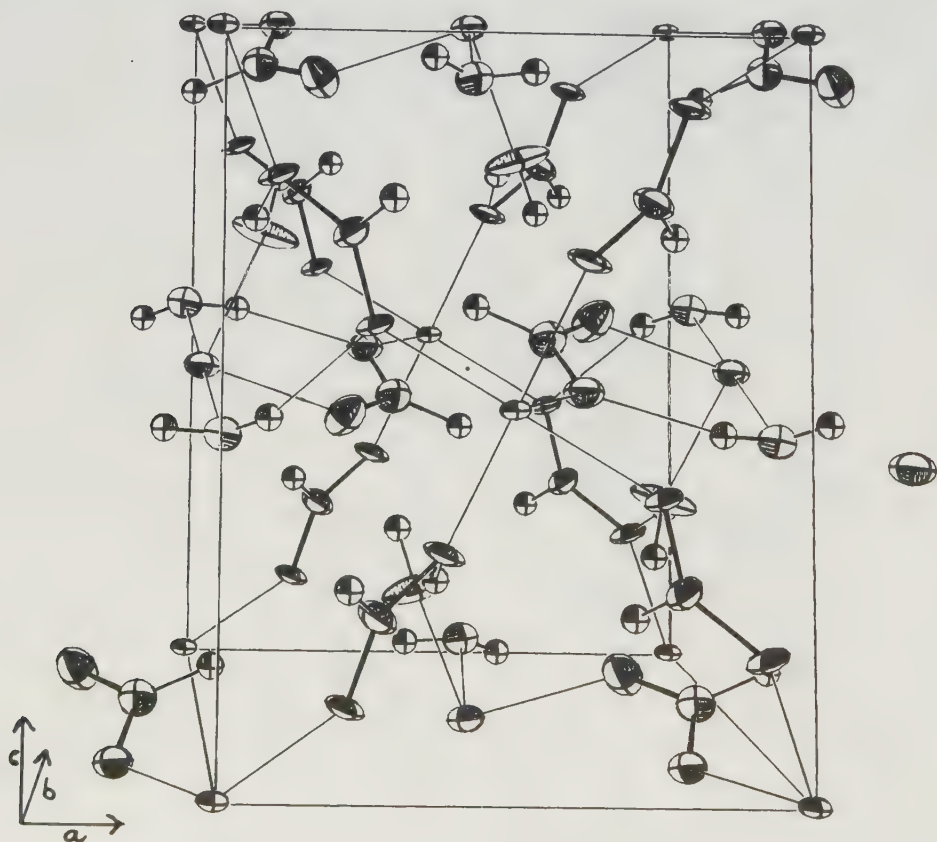


Abb. III_{2.10} Elementarzelle von Zinkformiat Dihydrat

IV Deformationsdichte in α - Calciumformiat

1) Thermisch diffuse Streuung von α - Calciumformiat

a) Berechnung in isotroper und anisotroper Näherung

Die inelastisch kohärente Streuung durch Phononenerzeugung und Phononenvernichtung überlagert sich an den Braggpositionen mit den kohärent elastischen Braggintensitäten. Durch eine lineare Untergrundkorrektur werden hauptsächlich Beiträge abgespalten, die langsam mit dem Phononenwellenzahlvektor $\vec{q}$ variieren; dazu gehören die Streuung an optischen Gittermoden und Mehrphononenprozesse. Der Anteil der akustischen Einphononenprozesse kann jedoch auf diese Weise nicht separiert werden (Abb. IV_{1.1}) und ergibt wegen der Proportionalität zu $\sin^2 \theta$ bei der Strukturverfeinerung zu kleine thermische Parameter.

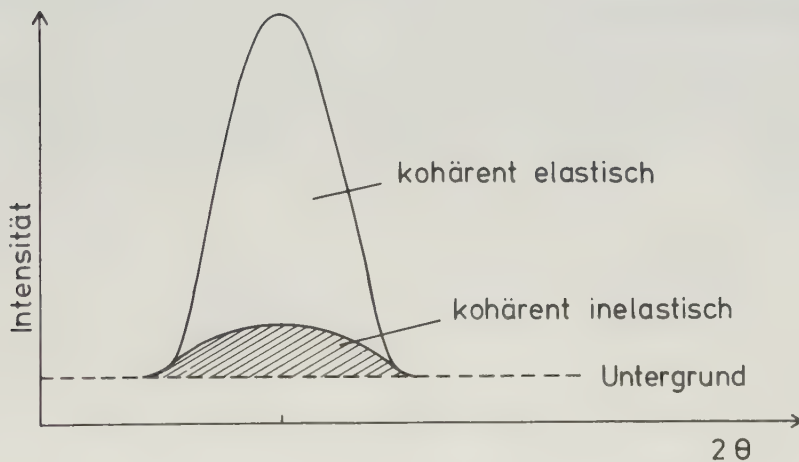


Abb. IV_{1.1} Thermisch diffuse Streuanteile der Beugungsmaxima

Zur Abschätzung der thermisch diffusen Streuung muß der Wirkungsquerschnitt formuliert und unter Beachtung von Energie- und Impulserhaltung über alle Phononen des reziproken Raumvolumens, das sich aus Auflösungsvermögen und Scan ergibt, integriert werden. Die Annahmen einer Punktquelle, Punktprobe und endlichen Detektorgröße führen zu einer Überbestimmung der TDS - Korrektur, die durch Beiträge optischer Phononen und höherer Ordnung in der

auf Untergrund korrigierten integralen Intensität nahezu kompensiert werden (Stevens, 1974).

Die differentiellen Wirkungsquerschnitte für Bragg- und Einphononenstreuung in der harmonischen, langwelligen und Hochtemperaturnäherung lauten für Röntgenbeugung:

$$38) \quad \frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{\vec{\tau}} \frac{(2\pi)^3}{v} |\overline{F}_{\text{kin}}(\vec{\tau})|^2 \delta(\vec{Q} - 2\pi\vec{\tau})$$

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\vec{\tau}} = \frac{(2\pi)^3}{v} |\overline{F}_{\text{kin}}(\vec{\tau})|^2 \sum_{\vec{q}} J(\vec{q}) \delta(\vec{Q} + \vec{q} - 2\pi\vec{\tau})$$

mit

$$J(\vec{q}) = \sum_j \frac{(\vec{Q} \cdot \vec{e}_j(\vec{q}))^2}{\rho \omega^2(\vec{q})} k_B T$$

Nach Cochran (1969) erhält man für das Verhältnis der inelastischen zur elastischen Streuung

$$39) \quad \alpha = \frac{1}{N_s v} \sum_{\vec{q}} J(\vec{q}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int J(\vec{q}) d^3 q$$

Dieser Ausdruck ist nur für Röntgenstrahlung streng gültig, da die Streufläche im reziproken Raum durch die Ewaldkugel approximiert werden kann. Er beschreibt außerdem die Streuung von Neutronen mit Geschwindigkeiten größer als die Schallgeschwindigkeit ($v_n > v_s$) bei elastischer Isotropie. Für $v_n < v_s$ kann bei einer linearen Untergrundkorrektur auf eine TDS-Korrektur verzichtet werden, wenn die gesamte inelastisch kohärente Streuung im Detektor registriert wird.

Eine Abschätzung des thermisch diffusen Streuanteils läßt sich nach Pryor (1967) mit der sogenannten isotropen Näherung durchführen. Dabei wird allen akustischen Moden, unabhängig von der Ausbreitungsrichtung und Polarisation, die gleiche mittlere Schallgeschwindigkeit zugeordnet

$$40) \quad \omega^2(\vec{q}) = \langle v_s^2 \rangle q^2$$

Nach Andersson (1963) läßt sich $\langle v_s^2 \rangle$ für die Symmetrie mmm näherungsweise berechnen

$$\langle v_s^{-2} \rangle = \frac{1}{3} (2 \langle v_t^{-2} \rangle + \langle v_L^{-2} \rangle)$$

$$41) \quad \langle v_t \rangle = \sqrt{\frac{G}{\rho}}$$

$$\langle v_L \rangle = \sqrt{\frac{K + \frac{4}{3}G}{\rho}}$$

G und K sind dabei Funktionen der Elastizitätsmoduln c_{ij} und der Elastizitätskonstanten S_{ij} . Danach betragen die mittlere longitudinale Schallgeschwindig-

keit 4646 m/sec und die mittlere transversale Schallgeschwindigkeit 2732 m/sec.

Die verbleibende Integration über den Scanbereich S

$$46) \quad \alpha = \frac{Q^2}{(2\pi)^3} \frac{k_B T}{\rho} \langle v_s^{-2} \rangle \int_S \frac{d^3 q}{q^2}$$

kann analytisch durchgeführt werden, wenn das entsprechende Volumen des reziproken Raumes durch eine Kugel mit dem Radius q_m (Abb. IV_{1,2}) approximiert wird:

$$47) \quad \alpha = \frac{Q^2}{3\pi^2} \frac{k_B T}{\rho} \langle v_s^{-2} \rangle q_m$$

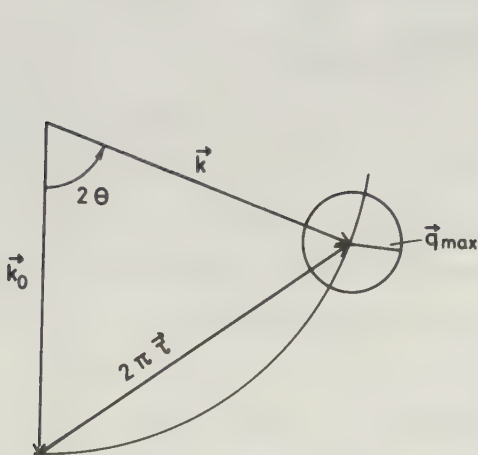
mit

$$q_m = \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) \left(\frac{3}{4\pi} \Delta \gamma_1 \gamma_2 \right)^{1/3} \quad \Delta : \text{Reflexbreite bei } \theta = 45^\circ$$

γ_1, γ_2 : horizontale und vertikale Detektorapertur

Scanvolumen

a) isotrope Näherung



b) anisotrope Näherung

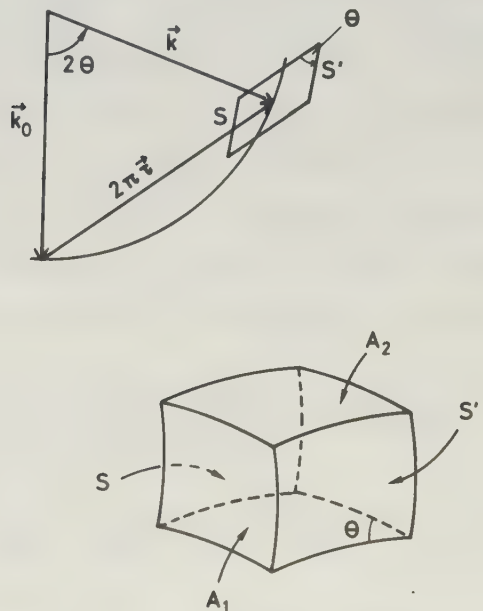


Abb. IV_{1,2} Effektives Scanvolumen im reziproken Raum

Für die Neutroneneinkristallmessung bei Zimmertemperatur ergibt sich dann aus

$$42) \quad \alpha \approx 0.313 \sin^2 \Theta$$

bei $\Theta = 35^\circ$ ein TDS Beitrag von ungefähr 10 %.

Die Neutronengeschwindigkeit ($v_n = 4349$ m/sec) liegt unterhalb der mittleren longitudinalen Schallgeschwindigkeit. Daher dürfen nur Phononen mit $v_s(q) < v_n$ berücksichtigt werden, deren Beiträge mit der linearen Untergrundkorrektur nicht erfasst werden. Bei der isotropen Näherung wird jedoch über alle Phononen innerhalb einer Kugel unabhängig von ihrer Geschwindigkeit gemittelt. Die Gleichsetzung von mittlerer Schallgeschwindigkeit und mittlerer transversaler Schallgeschwindigkeit ergibt eine bessere Abschätzung (Abb. IV_{1,3}):

$$43) \quad \alpha \approx 0.400 \sin^2 \Theta$$

Mit der anisotropen Näherung berücksichtigt man die Kristallanisotropie mit einem modifizierten Debye - Modell (Burger, 1975; Ludwig, 1970). Die Elastizitätstheorie führt dann auf ein Gleichungssystem dritten Grades

$$44) \quad \rho \omega^2(\vec{q}) e_\alpha(\vec{q}) = \sum_\beta D_{\alpha\beta}(\vec{q}) e_\beta(\vec{q})$$

Zu jeder Richtung im reziproken Raum gehören drei akustische Schwingungen, die nur in den Hauptachsenrichtungen rein longitudinalen und transversalen Charakter besitzen. Die Polarisationsvektoren und Energien für ein beliebiges Phonon $\vec{q}$ sind die Eigenwerte und Eigenvektoren der dynamischen Matrix $D_{\alpha\beta}(\vec{q})$.

Für die orthorhombische Phase von Calciumformiat ergibt sich:

$$D_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} c_{11} q_1^2 + c_{66} q_2^2 + c_{55} q_3^2 & (c_{21} + c_{66}) q_1 q_2 & (c_{33} + c_{55}) q_1 q_3 \\ (c_{21} + c_{66}) q_1 q_2 & c_{66} q_1^2 + c_{22} q_2^2 + c_{44} q_3^2 & (c_{23} + c_{44}) q_2 q_3 \\ (c_{33} + c_{55}) q_1 q_3 & (c_{32} + c_{44}) q_2 q_3 & c_{55} q_1^2 + c_{44} q_2^2 + c_{33} q_3^2 \end{pmatrix} \quad 45)$$

Die damit berechneten Schallgeschwindigkeiten

$$48) \quad v_s(\vec{q}) = \frac{\omega(\vec{q})}{|\vec{q}|}$$

in der a, b- und a, c-Ebene sind in Abb. III_{2.9} dargestellt.

Die Integration über das Scanvolumen im reziproken Raum wird dann numerisch durchgeführt. Walker und Chipman (1970) haben gezeigt, daß das Volumenintegral in ein Flächenintegral transformiert werden kann. Für symmetrische Scans und bei Subtraktion des Untergrundes läßt sich dieses auf eine Summe von Flächenintegralen über A_1 und A_2 (Abb. IV_{1.2}) reduzieren. Damit ergibt sich nach Kurittu und Merisalo (1977):

$$49) \quad \alpha = 2 k_B T \sum_{lm} \tau_l \tau_m \sum_{i=1}^2 n_i \iint_{A_i} \frac{\sum e_l(\vec{q}) e_m(\vec{q})}{\rho v_s^2(\vec{q})} \frac{1}{q^2} dA_i$$

n_i ist der Abstand der Oberfläche A_i vom reziproken Gitterpunkt $\vec{r}$.

Bei anisotropen Kristallen ist α auch eine Funktion der Kristallorientierung relativ zum Diffraktometersystem a_D, b_D, c_D (Int. Tab., 1962). Das Programm SXTDS1 von Kurittu und Merisalo benötigt daher für jeden Reflex die Zusatzinformation über die Kristallorientierung durch zwei Vektoren $\vec{D}$ und $\vec{N}$:

- $\vec{D}$ ist ein Einheitsvektor senkrecht zur Streuebene
- $\vec{N}$ liegt senkrecht zum einfallenden Strahl $\vec{k}_0$ in der Streuebene (vgl. Seite 14).

Damit bilden die Vektoren $\vec{D}, \vec{k}_0$ und $\vec{N}$ ein Orthonormalsystem. Die Transformation der Einheitsvektoren $\vec{k}_0$ und $\vec{k}$ vom Diffraktometersystem in das direkte Kristallsystem a, b, c lautet bei Beschränkung auf ω -2 θ Kopplung

$$50) \quad \begin{pmatrix} x_a \\ y_b \\ z_c \end{pmatrix} = \underline{\underline{G}}^{-1} \otimes \underline{\underline{U}}^{-1} \otimes \underline{\underline{F}}^* \begin{pmatrix} x_p \\ y_p \\ z_D \end{pmatrix}$$

mit $\underline{\underline{U}}$: Orientierungsmatrix

$\underline{\underline{G}}$: Reziproke Metrik - Tensor

$\underline{\underline{F}}^*$: Eulermatrix :

$$\begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi \cos \chi & \sin \varphi \sin \chi \\ -\sin \varphi & \cos \varphi \cos \chi & \cos \varphi \sin \chi \\ 0 & 0 & \cos \chi \end{pmatrix}$$

Die Einheitsvektoren $\vec{D}$ und $\vec{N}$ erhält man dann aus

$$51) \quad \vec{D} = \frac{\vec{k} \times \vec{k}_0}{|\vec{k} \times \vec{k}_0|} \quad \vec{N} = \frac{(\vec{k} \times \vec{k}_0) \times \vec{k}_0}{|(\vec{k} \times \vec{k}_0) \times \vec{k}_0|}$$

Der TDS-Verlauf der Röntgen- und Neutronenmessungen an Calciumformiat ist in Abb. IV_{1.3} für die Hauptachsenrichtungen dargestellt. Bei der Verfeinerung der

Neutronendaten betrug die durchschnittliche Zunahme der Diagonalelemente der Schwingungstensoren bei Zimmertemperatur ungefähr die dreifache und bei 100 K die zweifache Standardabweichung. Der Anisotropie $\alpha(010) > \alpha(100) > \alpha(001)$ entsprach bei der Tieftemperaturmessung die Korrektur $\Delta U_{22}(10.9\%) > \Delta U_{11}(8.7\%) > \Delta U_{33}(7.1\%)$; ($T = 100\text{ K}$).

Eine Vernachlässigung der thermisch diffusen Streuung hätte daher systematische Fehler der Temperaturfaktoren zur Folge, die durch Änderungen des Skalenfaktors nicht ausgeglichen werden könnten.

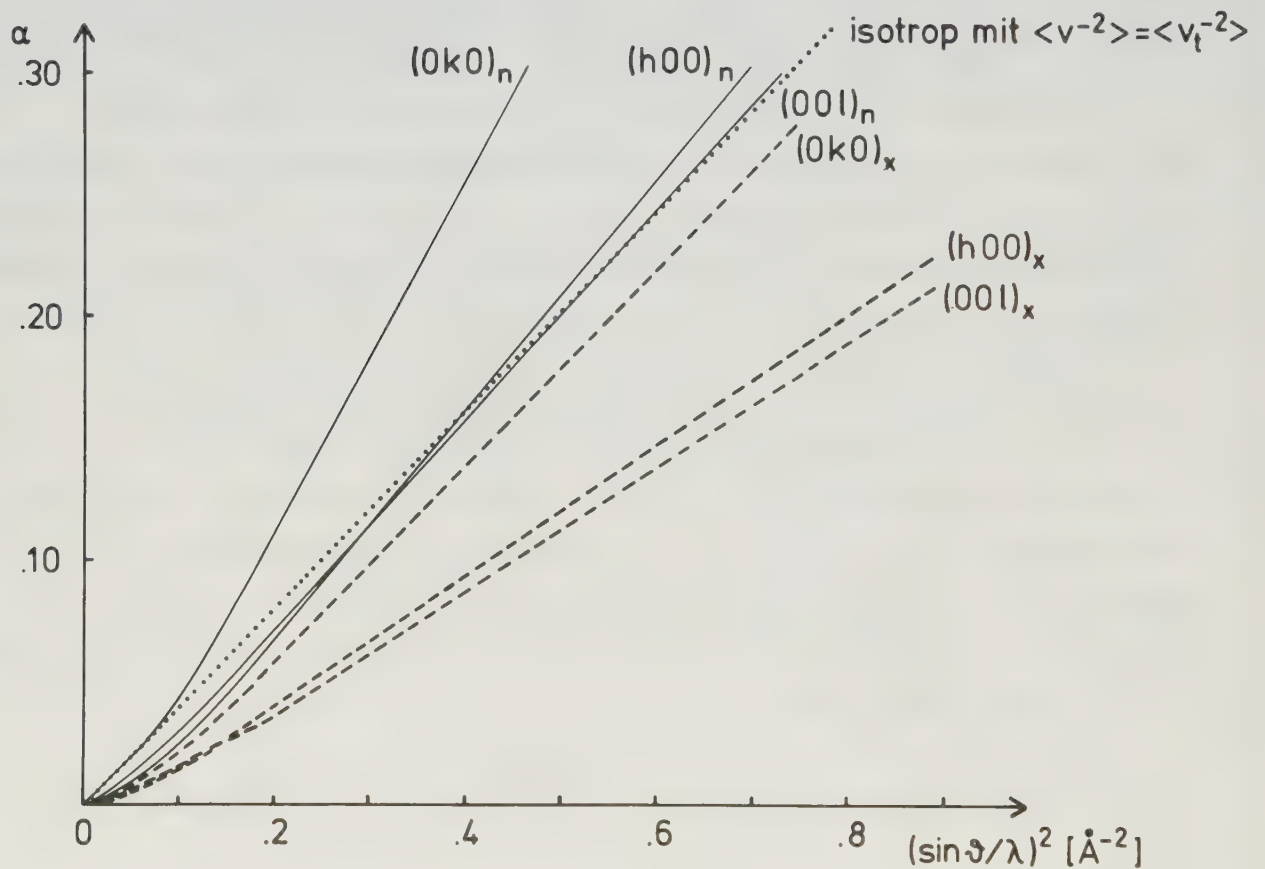


Abb. IV_{1.3} Berechneter TDS-Verlauf der Röntgen- und Neutronenmessungen in den Hauptachsenrichtungen bei Zimmertemperatur

Tab IV_{1.1} Messung der thermisch diffusen Streuung mit einem Flugzeitspektrometer

Reaktor	Forschungsreaktor Garching (München) 4 MW; $\phi \sim 10^{13}$ n/sec cm ²
Experiment	Flugzeitspektrometer (Rückwärtsstreuung) (E. Steichele, München)
Chopper- Drehzahlen	#1: 8333 rpm, #2, #3: 250 ... 15000 rpm
Wellenlängen	$0.2 \text{ \AA} < \lambda < 4.0 \text{ \AA}$
Flugweg	146.02 m (Radius ~ 35 km)
Zähler	He ³
Streuwinkel	178°
Kristall	α -Ca(HCOO) ₂ ; orthorhombisch bipyramidal $V \approx 1.5 \text{ cm}^3$
Mittlere Meßzeit	24 h/Reflex bei 296 K
Referenz- spektrum	Ni - Pulver
Gemessene Reflexe:	

h	k	l	$\Delta\lambda [\text{\AA}]$
0	12	0	2.20 $\pm$.15
0	18	0	1.50 $\pm$.15
0	20	0	1.50 $\pm$.15
10	0	0	1.85 $\pm$.28
12	0	0	1.85 $\pm$.28
0	0	4	3.14 $\pm$.20
0	0	6	2.09 $\pm$.20
0	0	12	1.05 $\pm$.20

1b) Untersuchung der TDS mit einem Neutronenflugzeitspektrometer in Rückstreuengeometrie

Die nach der Theorie zu erwartende Linienform und Anisotropie der thermisch diffusen Streuung wurde experimentell überprüft. Zur Trennung der elastischen von der inelastischen Linie benötigt man ein Energieauflösungsvermögen in der Größenordnung von μeV . Dazu stehen im wesentlichen zwei Meßmethoden zur Verfügung: Die Mößbaurdiffraktometrie ($E \approx 30 \text{ neV}$) und hochauflösende Flugzeitspektroskopie ($E \approx 10 \mu\text{eV}$).

Untersuchungen mit einem Mößbaurdiffraktometer (Maetz, 1978) waren aus Intensitätsgründen nicht durchführbar; bei einer 100 mCi - Quelle lag die elastisch kohärente Streuung in der Größenordnung des Untergrundes.

Zur Messung der thermisch diffusen Streuung mit einem Flugzeitspektrometer (Steichele & Arnold, 1973) wird der gesamte thermische Fluß eines Reaktors ausgenutzt. Der weiße Strahl wird durch drei Chopper mit abstimmbaren Phasen und Frequenzverhältnissen gepulst und die von der Probe gestreuten Neutronen werden dann unter einem festen Winkel registriert. Ihre Geschwindigkeit und damit ihre Wellenlänge ergibt sich aus der Flugzeitmessung bei bekanntem Flugweg. Die Zählraten werden in einem Vielkanalanalysator gespeichert. Wegen der Polychromasie der einfallenden Neutronen können gleichzeitig mehrere Reflexe angeregt werden. Zur Identifizierung und Normierung werden zu jeder Messung ein Referenz- und Monitorspektrum aufgenommen. Experimentelle Details dieser Messungen am Forschungsreaktor Garching bei München sind in Tab. IV_{1.1} aufgeführt.

Ein von Steichele (1975) erstelltes Programm zur Berechnung des TDS - Profils für NaCl - Struktur wurde auf orthorhombische Symmetrie erweitert. Nach Diagonalisierung der dynamischen Matrix von Calciumformiat werden die Wirkungsquerschnitte derjenigen Phononen aufsummiert, die innerhalb des vom Auflösungsvermögen bestimmten Volumens des reziproken Raums liegen und den Erhaltungssätzen von Energie und Impuls genügen. Zum Vergleich mit dem Vielkanalanalysatorspektrum unterteilt man die Phononen in Energiebereiche ($E_i, E_i + \Delta E_i$), die Neutronenflugzeitdifferenzen von $10 \mu\text{sec}$ entsprechen. Mit einem Skalenfaktor a und einem konstanten Untergrundanteil b wird die berechnete Linienform $I_{\text{TDS}}^{\text{calc}}$ mit dem beobachteten Verlauf $I_{\text{TDS}}^{\text{obs}}$ verglichen:

$$52) \quad I_{\text{TDS}}^{\text{obs}}(E_i) \approx a \cdot I_{\text{TDS}}^{\text{calc}}(E_i) + b$$

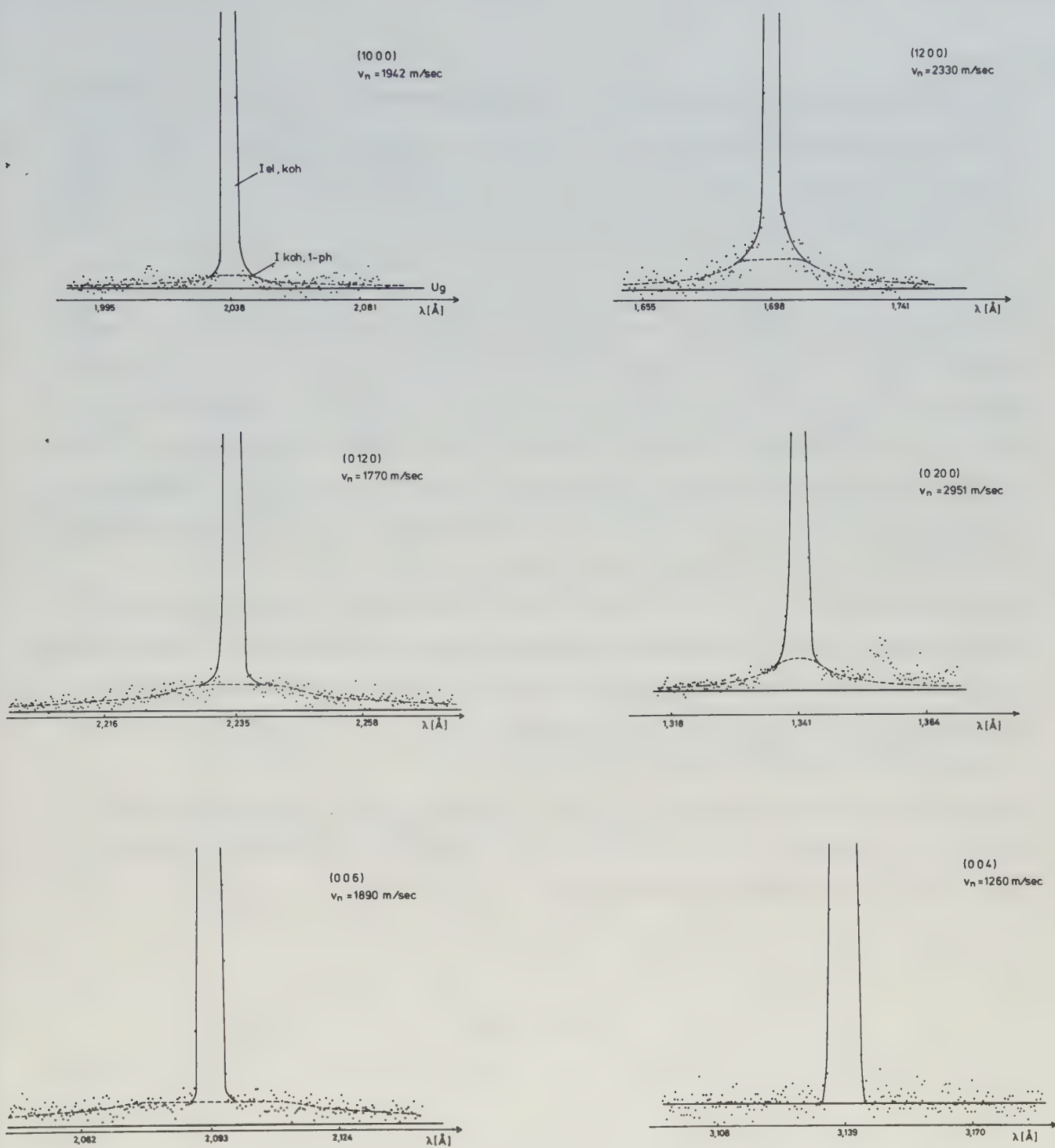


Abb. IV_{1.4} Beobachtete und berechnete TDS - Profile von $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ bei 296 K

Aus den in Abb. IV_{1.4} dargestellten Profilen läßt sich deutlich der Einfluß der Neutronengeschwindigkeit auf die Gestalt der Streufläche und damit des TDS - Verlaufs erkennen, da im Gegensatz zur Diffraktometermessung die Neutronengeschwindigkeit für jeden reziproken Gitterpunkt verschieden ist. Beim (004)-Reflex liegt sie unterhalb der meisten Phononengeschwindigkeiten ($v_n = 1260$ m/sec; vgl. Abb. III_{2.9}). Für diesen Fall erwartet man kein TDS-Maximum, da bei Annäherung an die Bragg - Position die Intensität pro Mode zunimmt, aber die Zahl der akustischen Schwingungen, die zur TDS beitragen, abnimmt. Dagegen führt beim (0 20 0)-Reflex die höhere Neutronengeschwindigkeit ($v_n = 2951$ m/sec) zu einem Maximum; für die meisten transversalen Phononen ist nun die Röntgennäherung erfüllt: Bei Summation über Phononenerzeugung und Phononenvernichtung entspricht die Streufläche der Ewaldkugel, und der TDS Beitrag zeigt ein ausgeprägtes Maximum an der Bragg - Position.

Mit der Beschränkung auf die harmonische, langwellige, Hochtemperatur- und Einphononennäherung des Wirkungsquerschnitts kann die Linienform der thermisch diffusen Streuung gut beschrieben werden. Eine Korrektur der Röntgen- und Neutronenmessungen zur Elektronendichtebestimmung an α -Calciumformiat mit diesem Modell erscheint daher realistisch.

Die Abhängigkeit der thermisch diffusen Streuung vom Impulsübertrag ist in Abb. IV_{1.5} dargestellt und bestätigt qualitativ den berechneten Verlauf für die Röntgen- und Neutronenexperimente.

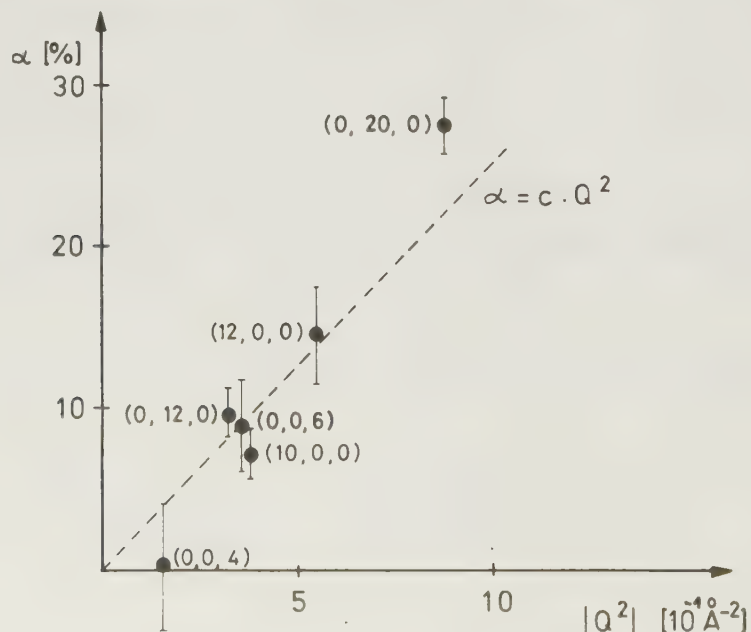


Abb. IV_{1.5} Abhängigkeit der thermisch diffusen Streuung vom Impulsübertrag

2) Ein- und Zweiphononenzustandsdichte von α -Ca(HCOO)₂ und α -Ca(DCOO)₂

Die in dieser Arbeit verwendete Korrektur der thermisch diffusen Streuung beruht auf der Einphononennäherung des Wirkungsquerschnitts. Diese Annahme wurde durch die Bestimmung der Phononenzustandsdichte $F(\omega)$ mit dem Drehkristallflugzeitspektrometer an der kalten Quelle des FR2 (IAK, Karlsruhe) überprüft. $F(\omega) d\omega$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, daß ein Oszillator eine Schwingung mit einer Frequenz zwischen ω und $\omega + d\omega$ ausführt. Der doppelt differentielle Wirkungsquerschnitt eines monoatomaren Systems lautet:

$$53) \quad \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{\sigma_{inc}}{4\pi} \frac{k}{k_0} \exp(-\hbar\omega/2k_B T) S_s(\vec{Q}, \omega).$$

Bei mehreren Atomsorten i setzt sich der Wirkungsquerschnitt additiv aus den Streufunktionen $S_s^i(\vec{Q}, \omega)$ zusammen:

$$54) \quad \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{1}{4\pi} \frac{k}{k_0} \exp(-\hbar\omega/2k_B T) \sum_i \sigma_{inc}^i S_s^i(\vec{Q}, \omega).$$

Nach Turchin (1965) läßt sich das Streugesetz eines inkohärent streuenden Polykristalls nach der Ordnung der beitragenden Phononen entwickeln:

$$55) \quad \begin{aligned} S_s^i(\vec{Q}, \omega) &= \exp(-2W_i) \left\{ \delta(\omega) + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{\hbar Q}{2M_i} \right)^n g_n^i(\omega) \right\} \\ g_1^i(\omega) &= F_i(\omega) / \sinh(\hbar\omega/2k_B T) \\ g_2^i(\omega) &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} g_1^i(\omega') g_1^i(\omega - \omega') d\omega' \\ &\vdots \\ g_n^i(\omega) &= \frac{1}{n!} \int_{-\infty}^{\infty} g_{n-1}^i(\omega') g_1^i(\omega - \omega') d\omega'. \end{aligned}$$

Aus dem Experiment erhält man eine mit den Streueigenschaften der einzelnen Atome gewichtete Zustandsdichte:

$$56) \quad F^*(\omega) = \sum_i \frac{\sigma_{inc}^i}{M_i} F_i(\omega) / \sum_i \frac{\sigma_{inc}^i}{M_i}.$$

Bredov et al. (1967) schlugen eine Meßmethode vor, die es erlaubt, durch Messung der inelastisch kohärenten Neutronenstreuung an Pulverproben die Zustandsdichte $F(\omega)$ ohne explizites Modell direkt zu bestimmen. Dabei darf die gemessene Streuwahrscheinlichkeit $S_0(E)$ nur vom Energieübertrag, jedoch nicht vom Wellenzahlvektor oder der Polarisation abhängen. Die Impulsüberträge $\vec{Q} = \vec{k} - \vec{k}_0$ müssen die Brillouinzone gleichmäßig und vollständig ausfüllen. Beim Verfahren der äußeren Mittelung trifft ein gepulster monochromatischer

Neutronenstrahl auf die Probe und wird in eine Anzahl von Detektoren unter verschiedenen Streuwinkeln gebeugt. Leer- und Vanadiummessungen erlauben die Korrektur der Einzelspektren auf Untergrund und Detektorempfindlichkeit. Die Mittelung wird durch Addition der in den verschiedenen Zählern registrierten Spektren erreicht. In "inkohärenter Näherung" läßt sich der doppelt differentielle Wirkungsquerschnitt nach Bredov angeben:

$$57) \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{\langle \sigma_{coh} \rangle}{4\pi} \frac{k (k^2 Q^2)}{k_0 (2M_{eff})} \frac{F^*(\omega)}{k\omega (e^{\frac{k\omega}{k_B T}} - 1)} \exp(-2W_i).$$

Um den Beitrag der Einphononenprozesse zu bestimmen, der direkt proportional zur Zustandsdichte $F^*(\omega)$ ist, wird ein iteratives Verfahren angewandt. Vom Summenspektrum $S_0(E)$ kann eine gewichtete Zustandsdichte unter Vernachlässigung der Mehrphononenanteile berechnet werden:

$$58) F^*(\omega) = S_0(E) e^{2W} \frac{4\pi}{\sigma_{TOT}} \frac{k_0}{k} \frac{2M_{eff}}{h^2} \frac{k\omega (\exp(k\omega/k_B T) - 1)}{\sin\theta_+ \sin\theta_- (k_+^2 + k_-^2 - 2k_+ k_- \cos\theta_+ \cos\theta_-)}.$$

Die dann mit Gleichung 55 erhaltenen Beiträge höherer Ordnung werden von $S_0(E)$ abgezogen, und damit eine neue korrigierte Einphononenzustandsdichte $F^*(\omega)$ ermittelt.

Experimentelle Details der Messungen an der hydrierten und deuterierten Probe sind in Tab. IV_{2.1} angegeben. Die Auswertung wurde mit den Programmsystemen "TIFLIS" (Abel & Suck, 1975) und "MUPHOKOR" (Suck & Reichardt, 1975) durchgeführt.

Tab. IV_{2.1} Experimentelle Details der Zustandsdichtemessungen

Gerät	Drehkristallflugzeitspektrometer an der kalten Quelle des FR2 (IAK, Karlsruhe)
Probe	Ca(HCOO) ₂ , Ca(DCOO) ₂ in Pulverform
Einfallsenergie	5.09 meV ($\lambda = 4.01 \text{ \AA}$)
Probe - Det.	
Abstand	2.11 m
Streuwinkel	$80.2^\circ < 2\theta < 165.7^\circ$
Zähler	20 Detektorbänke zu je drei He ³ -Zählern

Die mit den Streueigenschaften der Atome gewichtete Zustandsdichte wird bei $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ überwiegend vom großen Streuquerschnitt σ_i und der kleinen Masse m_i der beiden kristallographisch verschiedenen Wasserstoffatome bestimmt. Die Analyse der Temperaturschwingungen der Formiatgruppenatome ergibt, daß eine Approximation mit einem Starrkörpermodell adäquat ist, wobei die Wasserstoffauslenkungen durch Resonanzschwingung ("riding motion") senkrecht zur O-C-O-Ebene zusätzlich vergrößert werden. Die Einphononendichten zeigen wegen der gleichphasigen Schwingung der Wasserstoffatome im externen Schwingungsbereich (Abb. IV_{2.1}) in erster Näherung die gewichteten Schwingungsspektren der beiden Karboxylgruppen und daher bei Deuterierung auch keine reine $1/\sqrt{2}$ -Verschiebung. Die Anteile der Calciumionen dagegen liegen wegen des kleinen σ/m (0.08)-Verhältnisses gegenüber dem Wasserstoff ($\sigma/m_H = 80.85$; $\sigma/m_D = 3.77$) innerhalb des experimentellen Fehlers.

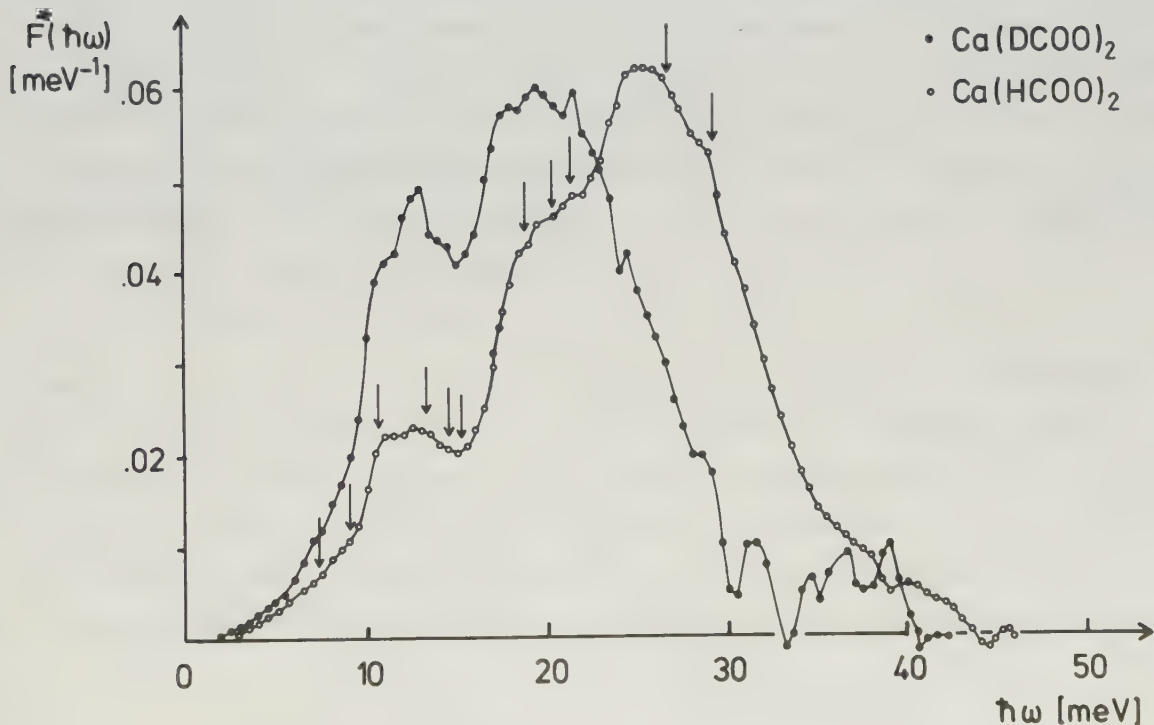


Abb. IV_{2.1} Einphononenzustandsdichten von $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ und $\text{Ca}(\text{DCOO})_2$
(Intensitätsstarke Ramanlinien (Krishnan & Ramanujam, 1973) sind durch Pfeile gekennzeichnet.)

Das Schwingungsspektrum wird mit einer effektiven Masse M_{eff} beschrieben, die als einziger Parameter geeignet gewählt werden muß. Auswahlkriterien sind die Konvergenz der Mehrphononenkorrektur und eine für alle Energien positiv definite Einphononendichte, die im Bereich zwischen den externen und internen Moden ($E \sim 29.4 - 98$ meV) verschwindet. Damit ergaben sich $M_{\text{eff}}^{\text{H}} = 6.5$ g/Mol und $M_{\text{eff}}^{\text{D}} = 7.75$ g/Mol. Beide Werte liegen deutlich unterhalb der mittleren Atommasse und spiegeln damit den Einfluß der Wasserstoffatome auf die Form des Frequenzspektrums wider.

In Abb. IV_{2.2} ist die mit den Besetzungszahlen gewichtete Einphononenzustandsdichte $g_1'(\omega)$ dargestellt.

$$59) \quad g_1'(\omega) = \frac{1}{2\omega} g_1(\omega) = \frac{F^*(\omega)}{2 \sinh(\hbar\omega/k_B T)}$$

Der Zweiphononenbeitrag $g_2(\omega)$ ist damit direkt vergleichbar und beträgt z. B. im Bereich der externen Schwingungen weniger als 7.5 % des Einphononenanteils. Bei kleinen Energien ($E < 10$ meV) ist die Einphononendichte $F^*(\omega)$ näherungsweise proportional zu ω^2 und daher nach der Debye'schen Theorie in erster Linie den akustischen Moden zuzuordnen. In diesem Bereich liegen die Hauptmaxima von $g_1'(\omega)$. Die Beiträge der optischen Phononen entsprechen überwiegend höheren Energien. Sie stellen jedoch wegen der stark abnehmenden Besetzungswahrscheinlichkeit nur einen Bruchteil des Gesamtspektrums dar. Die Berechnung der thermisch diffusen Streuung in langwelliger Näherung unter Vernachlässigung der optischen Phononen und Mehrphononenbeiträge ist daher ein guter Ansatz und führt nur zu Fehlern in der Größenordnung von einigen Prozent.

Über den Bereich der internen Schwingungen, der nach den Raman - Messungen von Krishnan & Ramanujam (1973) oberhalb von 45 (H) bzw. 35 (D) meV beginnt, läßt sich mit dem angewandten Verfahren keine Aussage machen: Die Beschreibung mit einer für den externen Bereich gültigen effektiven Masse ist nicht ohne Einschränkung auf den internen Bereich übertragbar. Außerdem reicht das Energieauflösungsvermögen des Spektrometers bei diesen Energieüberträgen nicht aus.

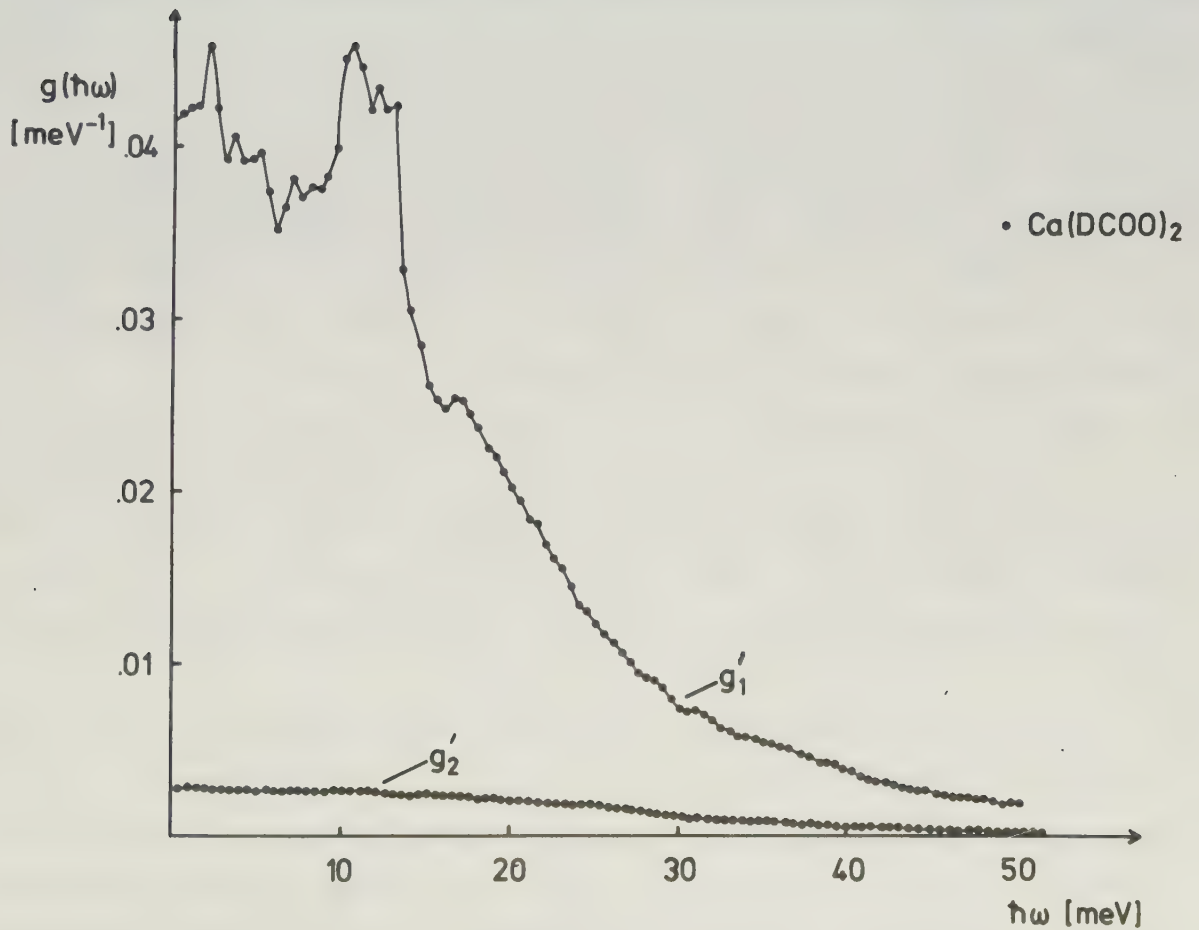
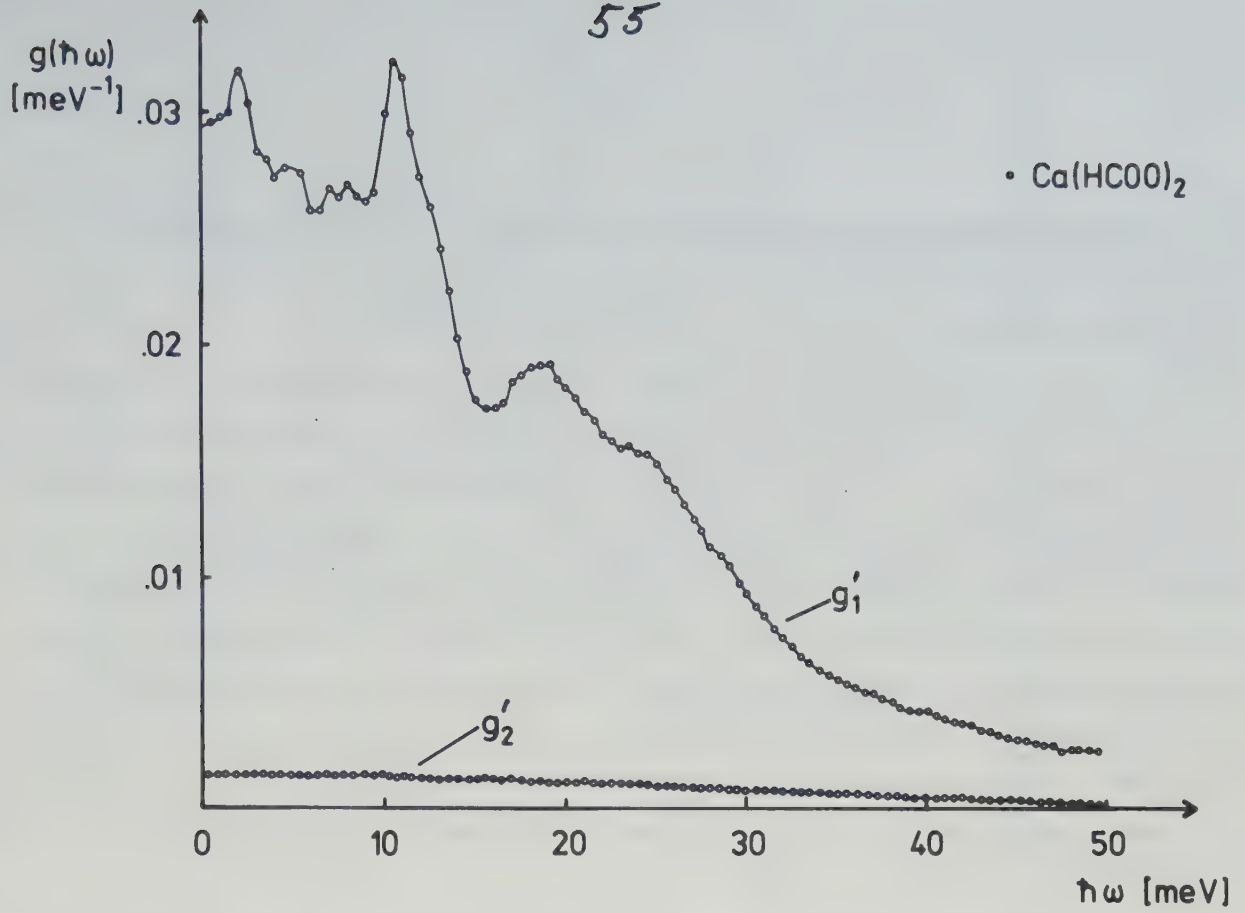


Abb. IV_{2.2} Mit den Besetzungszahlen gewichtete Ein- und Zweiphononen-
zustandsdichten von $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ und $\text{Ca}(\text{DCOO})_2$

3) Deformationsdichteverteilung der Karboxylgruppen bei 100 und 296 K

a) Experimentelles

Die experimentellen Details der Röntgenmessungen zur Bestimmung der Deformationsdichte bei 100 und 296 K sind in der Tabelle IV_{3.1} zusammengestellt. Zur Überprüfung des Einflusses der Bestrahlungsdauer auf die Kristallstruktur erfolgte bei 296 K auch eine Untersuchung mit einer bereits vorbestrahlten Probe. Die Reproduzierbarkeit der Intensitäten wurde durch regelmäßige Wiederholung von fünf Testreflexen überprüft und damit die Korrektur von Langzeitschwankungen mit einem Skalenfaktor ermöglicht. Ein systematischer Intensitätsanstieg besonders bei Reflexen niedriger Ordnung zwang bei den Messungen #1 und #2 zu einer Beschränkung der Gesamtmeßzeit. Die Datenreduktion und Verfeinerung wurde nach den im Kapitel II beschriebenen Verfahren durchgeführt.

Bei den Tieftemperaturmessungen standen zwei verschiedene Kühlsysteme zur Verfügung:

Das Philipsdiffraktometer PW 1100 des CNRS (Grenoble) war mit einem Gasstromsystem von Leybold Heraeus ausgestattet. Dabei wurde der Kristall mit einem Stickstoffstrom gekühlt, dessen Stromstärke entsprechend der gewünschten Temperatur über ein Thermoelement in der Austrittsdüse geregelt wird. Nachteile dieses Verfahrens waren ein hoher Stickstoffverbrauch (50 ltr/24 h bei 105 K) und die Vereisung der Probe. In regelmäßigen Abständen wurde die Kristallorientierung neu bestimmt und der Goniometerkopf enteist.

Das Syntex P2₁-Diffraktometer des IKF (Frankfurt) konnte mit dem Kühlsystem AC1 - 101A von Air Products erweitert werden. In einem evakuierten Berylliumzylinder war der Kristall auf einem Kupferblock montiert, der nach dem Joule-Thomson Verfahren gekühlt wurde und an dem ein Thermoelement zur Temperaturkontrolle angebracht war (N₂-Verbrauch: 1 Flasche Stickstoffgas von 200 bar/13 h).

Zur Eichung beider Kühlsysteme eigneten sich KH₂PO₄-Einkristalle mit einem Phasenübergang bei 122.8 K.

Die zum Untergrund beitragende Beryllium - Pulverstreuung im Streuwinkelbereich von 2° bis 70° wurde bei $\chi = 0^\circ$ in Schritten von 0.1° experimentell bestimmt und von den gemessenen Zählraten vor dem Profilanalyseverfahren abgezogen. Der gemessene Absorptionskoeffizient μ betrug 0.09(2) mm⁻¹ ($\mu_{\text{calc}} = .05\text{mm}^{-1}$)

	1	2	3	4	5
Temperatur [K]	296	296	296	100	100
Kristallflächen	(010) _f (101) _f (302)	(010) _f (120) _f (111)	(010) _f (101) _f (111)	(100) _f (010) _f (001)	(100) _f (120) _f (221)
Kristallvolumen [mm ³]	.01	.02	.013	.01	.028
Kristallorientierung	011	allgemein	allgemein	010	allgemein
Absorptionskoeff. [mm ⁻¹]	1.293	1.293	1.293	0.667	1.293
Transmissionsbereich	.75 - .82	.683 - .751	.741 - .823	.864 - .907	.662 - .728
Extinktionskoeff.	-	-	.004(1)	-	.0036(1)
Diffraktometer	Syntex P2 ₁ IKF/Ffm	Syntex P2 ₁ IKF/Ffm	Syntex P2 ₁ IKF/Ffm	Philips PW 1100 CNRS/Grenoble	Syntex P2 ₁ IKF/Ffm
Kühlsystem	-	-	-	Leybold NCD1	Air Products AC1-101A
Wellenlänge [Å]	.71069	.71069	.71069	.56080	.71069
Meßmethode	$\omega - 2\theta$	$\omega - 2\theta$	$\omega - 2\theta$	$\omega - 2\theta$ (integral)	$\omega - 2\theta$
$\sin \theta / \lambda$	.908	.700	.705	.700	.800
Reflexanzzahl	4810	2100	2890	3585	4560
-symm. nicht					
äquivalent	2234	1264	1262	1195	1844
-beobachtet	1693	1070	874	1158	1568
Interne Konsistenz	.03	.025	.013	.03	.02
Gewichtssystem	$\sigma_c^2 + (.04 F)^2$	$2. + 2\sigma_c^2(F) + (.03 F)^2$	$3. + 2\sigma_c^2(F) + (.015 F)^2$	$\sigma_c^2 + (.02 F)^2$	$2 + 3\sigma_c^2(F) + (.015 F)^2$
S	2.4	3.1	.92	1.67	1.20
R(F)	.049	.031	.026	.032	.033
R(F)	.037	.034	.029	.034	.042
R(F) (Verfeinerung mit	.062	.075	.033	.039	.044
R(F) Neutronenparametern)	.061	.075	.036	.041	.052

Die Winkelabhängigkeit der mittleren Weglänge t durch die Berylliumwände der Dicke z_0 ergab sich aus

$$60) \quad t = 2z_0 (1 - \sin^2 \Theta \sin^2 \chi)^{-1/2}$$

mit den beiden Grenzfällen

$$61) \quad \begin{aligned} \chi = 0^\circ: & \quad t = 2z_0 \\ \chi = 90^\circ: & \quad t = 2z_0 / \cos \Theta \end{aligned}$$

Die damit berechneten Transmissionskoeffizienten lagen zwischen 0.973 und 0.977.

Unabhängig von dieser Arbeit sind von Taylor & Williams (1977) und Kirfel & Will (1978) weitere Untersuchungen mit Neutronenbeugung sowie von Watanabe & Matsui (1978) mit Röntgenbeugung an Calciumformiat bei Zimmertemperatur durchgeführt worden, deren Ergebnisse aber erst nach unseren veröffentlicht wurden (Burger et al., 1977). Die statistische Signifikanz der Parameterdifferenzen δp_i^{exp} wurde mit zwei verschiedenen Methoden analysiert.

- Beim χ^2 -Test nach Hamilton (1969) wird die Größe

$$62) \quad \delta p_i^2 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\Delta p_i}{\sigma(\Delta p_i)} \right)^2 = \sum_{i=1}^N (\delta p_i^{\text{exp}})^2$$

mit dem Erwartungswert $\chi_{N,\alpha}^2$ bei N Freiheitsgraden und verschiedenen Signifikanzniveaux α verglichen.

- Bei der Normalverteilungsdarstellung nach Abrahams & Keve (1971) werden die gewichteten Differenzen nach wachsender Größe geordnet ("ranked deviates") und gegenüber den statistischen Erwartungswerten δp_i^{calc} einer Normalverteilung mit Varianz "1" und Mittelwert "0" auftragen. Folgt die Verteilung der δp_i^{exp} dem gleichen Wahrscheinlichkeitsgesetz, dann erhält man eine Gerade mit Steigung "1" durch den Ursprung.

Der Vergleich mit den Ergebnissen von Taylor & Williams ist in Abb. IV_{3.1} für Lage- und Temperaturparameter dargestellt. Wie sich aus dem linearen Verlauf ergibt, läßt sich die Verteilung der Differenzen δp_i gut durch eine Normalverteilung beschreiben. Die Steigung der Geraden ist geringfügig größer als "1". Dies deutet auf eine Unterbestimmung der σ_i in einem oder beiden Datensätzen hin und kann mit Fehlern in den beobachteten Strukturparametern erklärt werden, die systematisch mit den Parametern des Modells variieren und daher eine "zu gute" Anpassung vortäuschen. Die mittlere Parameterdifferenz beträgt 1.18 σ (x,y,z) bzw. 0.99 σ (U_{ij}). Nach dem χ^2 -Test mit den ursprünglichen Standardabweichungen ergibt sich bei den Lageparametern ein statistisch höchst signifikanter Unterschied auf dem 0.1 Niveau ($\chi_{27}^2 = 53.7$; $\chi_{27,0.001}^2 = 55.5$)

und bei den Temperaturfaktoren ein statistisch signifikanter Unterschied auf dem 2.5 %-Niveau ($\chi^2_{53} = 72.8; \chi^2_{53, 0.025} = 75.0$). Nach einer Vergrößerung der Standardabweichungen entsprechend den Normalverteilungsdarstellungen um 34 % (x, y, z) bzw. 20 % (u_{ij}) sind keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Parametersätzen mehr vorhanden.

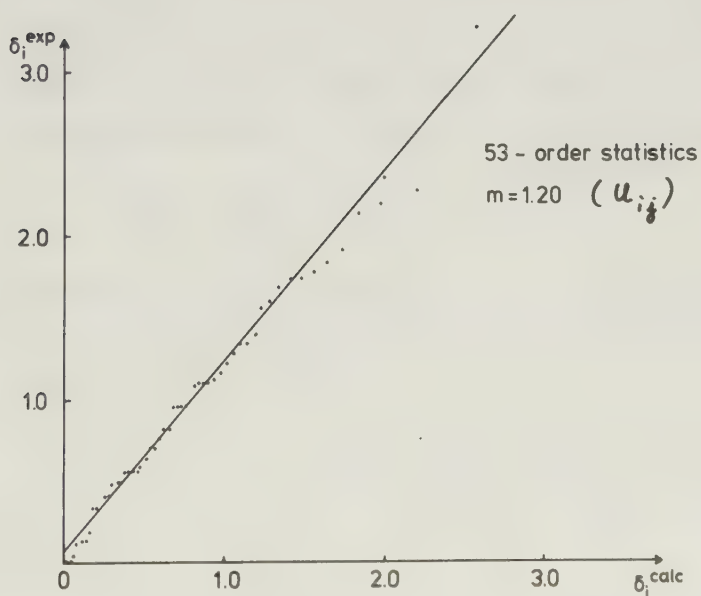
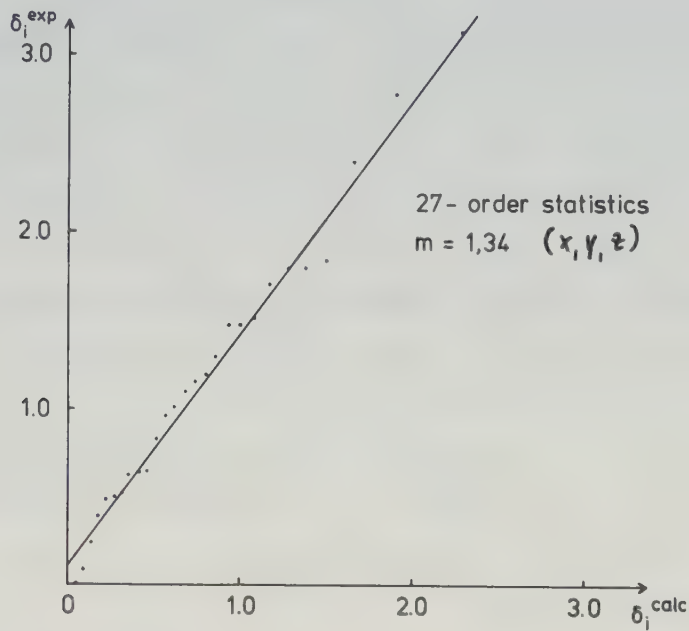


Abb. IV_{3.1} Vergleich der Neutronenparameter dieser Arbeit mit den Ergebnissen von Taylor & Williams (1977) mit einer Normalverteilungsdarstellung

Die Übereinstimmung mit den Parametern von Kirfel & Will (1978) ist dagegen weniger gut. Die mittlere Abweichung der Lageparameter beträgt 3.28σ ($\chi^2=498$). Dies ist möglicherweise auf hohe Parameterkorrelation infolge der geringen Zahl von Beobachtungen in dieser Arbeit ($n_F=264$) zurückzuführen.

Die Lage- und Temperaturparameter der Röntgenmessung #3 und der Arbeit von Watanabe' und Matsui sind auf dem 5% - Niveau nicht signifikant verschieden. Dabei erstreckte sich der Vergleich nur auf die schweren Atome. Die mittlere Abweichung δp betrug für die Lageparameter 1.07σ und für die Temperaturfaktoren 0.75σ . Die Analyse mit der Normalverteilungsdarstellung präziserte diese Aussage. Danach sind die Standardabweichungen der Lageparameter um etwa 11 % unterbestimmt und die Fehler der Temperaturfaktoren um 24 % überbestimmt. Nach Korrektur der σ ergeben sowohl der χ^2 -Test wie auch die Normalverteilungsdarstellung Hinweise für kleine systematische Fehler in den Temperaturfaktoren. Der Grund hierfür liegt in einer mittleren Abweichung der Schwingungstensorelemente U_{ii} des Calciumions um 2.98σ .

Ein statistischer Vergleich der Ergebnisse der in dieser Arbeit durchgeführten Neutronen- und Röntgenbeugungsuntersuchungen bei 296 K mit den unabhängigen Messungen von Taylor & Williams und Watanabe' & Matsui ergibt daher keine Hinweise auf große systematische Fehler.

b₁) Theoretische Berechnung der Deformationsdichte

Ein quantitativer Vergleich von Theorie und Experiment erfordert entweder eine Entfaltung von thermischer Atombewegung und statischer Elektronendichte oder die Verschmierung der theoretischen statischen Dichte zum direkten Vergleich mit dem Experiment.

Voraussetzung ist außerdem eine hinreichend genaue Berechnung der theoretischen Elektronendichte, da die Lösungen der Schrödingergleichung wegen der komplizierten interelektronischen Wechselwirkungen nur näherungsweise angegeben werden können. In der "Molecular Orbital (MO)"-Näherung wird das Mehrelektronensystem auf eine entsprechende Anzahl von Eielektronenproblemen reduziert. Die Gesamtwellenfunktion Ψ läßt sich in der für Fermionen geeigneten Form als Determinante schreiben und enthält implizit die Molekülgeometrie (" $\vec{R}$ ")

$$63) \quad \Psi(1, \dots, n, \vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det \{ \phi_1(1), \dots, \phi_n(n) \}.$$

Bei Vernachlässigung der "Orts - Spin-Wechselwirkung" können Orts- und Spinanteil separiert werden

$$64) \quad \phi_i(n) = \varphi_i(\vec{r}_n) \sigma_i(\vec{r}_n).$$

Die Minimalisierung der Gesamtenergie führt dann für abgeschlossene Schalen auf die Hartree - Fock-Gleichungen, die iterativ (SCF - Verfahren) nach den φ_i gelöst werden können

$$65) \quad \underline{F}(\varphi_i) \varphi_i = \epsilon \varphi_i \quad \underline{F}: \text{Fock-Operator}$$

Dazu werden die φ_i in eine Linearkombination von Atomorbitalen (LCAO) oder Funktionen, mit denen man die Atomorbitale approximieren kann, entwickelt und dann die Linearkoeffizienten c_{ik} nach dem Energievariationsprinzip bestimmt;

$$66) \quad \varphi_i = \sum_k c_{ik} \chi_k$$

Die Wahl des geeigneten Basissatzes ist nun ein Kompromiß zwischen erforderlicher Qualität und der Lösbarkeit der Energieintegrale. Zur Zeit geht man im wesentlichen von drei Grundtypen aus

1) Slater - Funktionen (STO)

$$67) \quad \chi(r, \vartheta, \varphi) = r^{n-1} \exp(-\alpha r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

2) Kartesische Gaussfunktionen (GTO)

$$68) \quad \chi(r) = x^a y^b z^c \exp(-\beta r^2)$$

3) Sphärische Gaussfunktionen

$$69) \quad \chi(\vec{r}) = \exp(-\gamma r^2)$$

Im wesentlichen verwendet man Gaussfunktionen für Molekülberechnungen, da die STO zu großen mathematischen Schwierigkeiten führen. Dabei erweist es sich als zweckmäßig, sogenannte "kontrahierte Basissätze" zur Approximation bereits vorhandener Slater - Basen zu verwenden. Die χ_k bestehen dann ihrerseits wieder aus Summen und führen dann zur Reduzierung des Säkularproblems.

- Eine häufig verwendete minimale Basis ist STO - 3G, wobei jedes STO durch eine Kontraktion von drei GTO approximiert wird.
- Bei der 4 - 31G - Basis wird die K - Schale durch die Kontraktion von vier GTO und die L - Schale durch zwei Basisfunktionen, einer Kontraktion von drei GTO sowie einem zusätzlichen GTO dargestellt.

Nach Berechnungen von Hase et al. (1977) an Tetracyanoäthylen und von Hase & Schweig (1977) an Dicyan erwies sich die 4 - 31G - Basis zur Berechnung der Deformationsdichten als relativ zuverlässig. Es treten aber Abweichungen in den maximalen Bindungsdifferenzdichten von $0.2 \text{ e/\AA}^3$ und in der Form der Dichten auf.

Mit einem Basissatz "4 - 31G" berechnete Schweig (1978) die statische Elektronendichte der Karboxylgruppe nach der LCAO - Methode

$$70) \quad \rho(\vec{r}) = \sum_{\mu, r} P_{\mu, r} f_{\mu, r} \phi_r(\vec{r}) \phi_\mu(\vec{r})$$

mit $P_{\mu, r}$: Gewicht des Produkts der Orbitale $\phi_r \cdot \phi_\mu$

$f_{\mu, r}$: Verallgemeinerte Formamplitude des Produkts der Orbitale $\phi_r \cdot \phi_\mu$.

Nach einem Verfahren von Hase et al. (1976) läßt sich eine dynamische, d.h. mit der Temperaturbewegung gefaltete Dichte, zur Simulation von Abbrucheffekten durch Fouriersummutation von verallgemeinerten Strukturfaktoren darstellen:

$$71) \quad F(\vec{Q}) = \sum_{\mu, r} P_{\mu, r} f_{\mu, r}(\vec{Q}) T_{\mu, r}(\vec{Q}) \exp \{ \vec{x}_{\mu, r} \cdot \vec{Q} \}$$

Die mit den auf thermisch diffuse Streuung korrigierten Neutronenparametern berechnete theoretische Dichte unterscheidet sich deutlich von Ergebnissen von Thomas (1978) für Lithiumformiat. Daher wurde das in Abb. IV_{3.2} dargestellte Resultat auch unter Verwendung einer Basis mit Bindungspolarisationsfunktionen (BP) "4 - 31G + BP" überprüft und bestätigt.

Abb. IV_{3.2}

Theoretische dynamische Deformationsdichte der Karboxylgruppe nach Schweig (1978) ($T = 296 \text{ K}$)

Die Höhenlinien entsprechen Abständen von $0.1 \text{ e}/\text{\AA}^3$; die Nulllinie ist nicht dargestellt.

b₂) Experimentelle Dichten bei 100 und 296 K

Mit den in Tabelle IV_{3.1} aufgeführten drei unabhängigen Röntgenmessungen bei 296 K und den beiden Tieftemperaturdatensätzen wurde die Deformationsdichteverteilung in der Ebene der Karboxylgruppen nach Gleichung 27 mit den Neutronenparametern (Tab. VII_{1.1}) berechnet. Die Differenzfourierdarstellungen stimmten im wesentlichen qualitativ, jedoch – wie bei ähnlichen Vergleichen für Lithiumformiat (Harkema et al., 1977) – nur schlecht quantitativ überein.

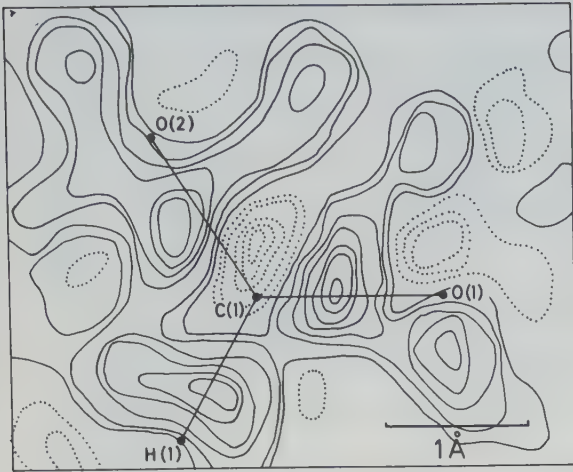
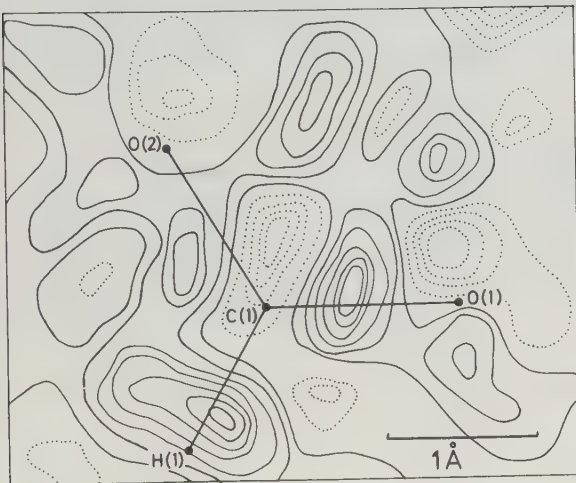
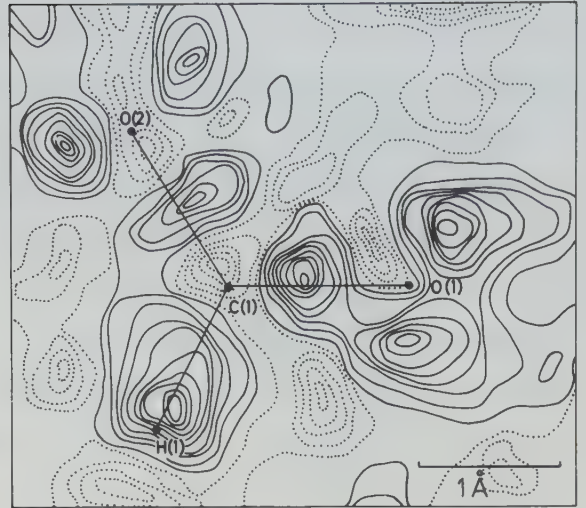
Die Messungen # 3 und # 5 wurden außerdem auf anisotrope thermisch diffuse Streuung korrigiert. Der maximale TDS – Anteil der Neutronendaten betrug bei 296 K 22.8 % und bei 100 K 8.8 %. Übereinstimmend mit Untersuchungen von de With et al. (1976) führte die Korrektur zu einer Abschwächung der Deformationsdichtemaxima (Abb. IV_{3.3-4}). Die großen Änderungen ($\sim 0.3 \text{ e}/\text{\AA}^3$) am Kernort werden dagegen durch eine Vergrößerung des Skalenfaktors ausgeglichen.

Der Skalenfaktor wurde zusammen mit einem isotropen Extinktionsparameter g bei festen Lage- und Temperaturparametern verfeinert (Kap. II₄). Diese Methode ergibt in der Regel im Vergleich zu den experimentell bestimmten Skalenfaktoren leicht zu kleine Werte (Stevens & Coppens, 1975). Die Skalenfaktoren müssen daher geringfügig vergrößert werden. Als Entscheidungskriterium wurde dabei in dieser Arbeit angenommen, daß die Deformationselektronendichte bei korrekter Skalierung am Ort der Atomrümpfe verschwinden sollte (Tab IV_{3.2}).

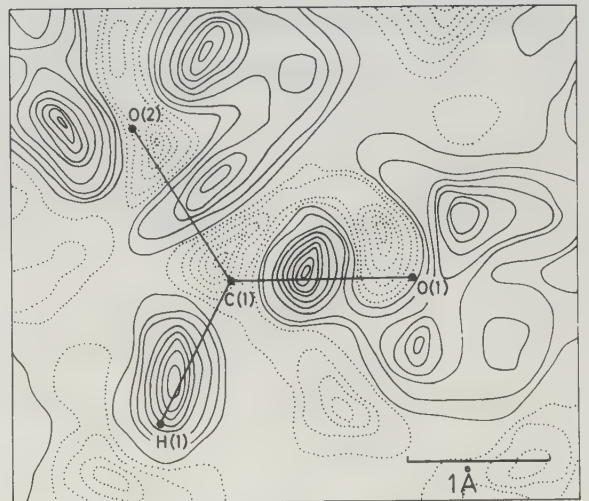
Tab. IV_{3.2} Verfeinerte und korrigierte Skalenfaktoren bei 100 und 296 K

Temperatur	Messung	verfeinerter Skalenfaktor	korrigierter Skalenfaktor	Differenz [%]
100 K	# 5	2.477(7)	2.510	+ 1.3
100 K	TDS-Kor.	2.514(4)	2.540	+ 1.0
296 K	# 3	1.978(2)	2.060	+ 4.1
296 K	TDS-Kor.	2.030(3)	2.090	+ 3.0

Ähnlich wie bei Lithiumformiat Monohydrat sind bei Zimmertemperatur die von der Theorie her erwarteten Details nur angedeutet. Die Messungen bei 100 K lassen C – O, C – H-Bindungselektronen sowie einsame Elektronenpaare der Sauerstoffatome erkennen. Der experimentelle Fehler beträgt etwa $0.1 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

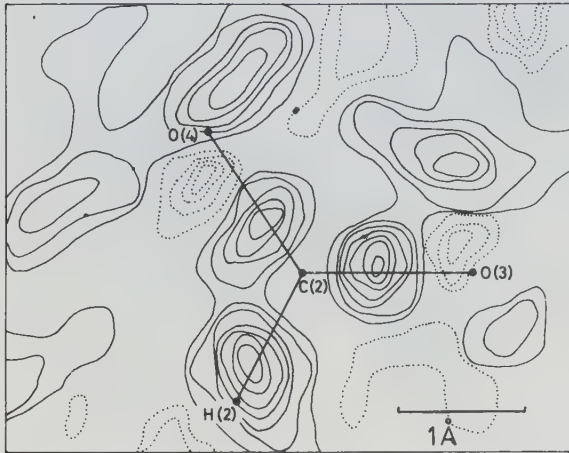
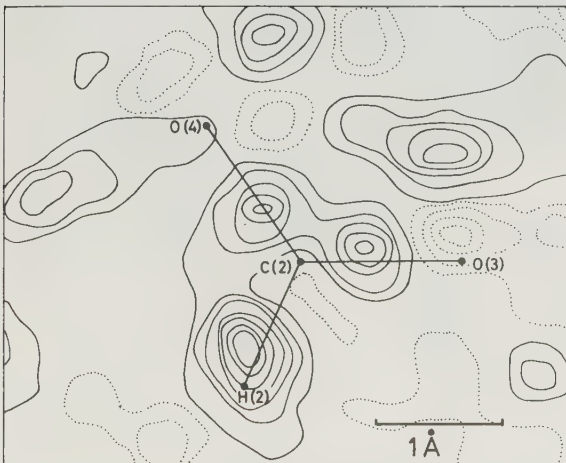
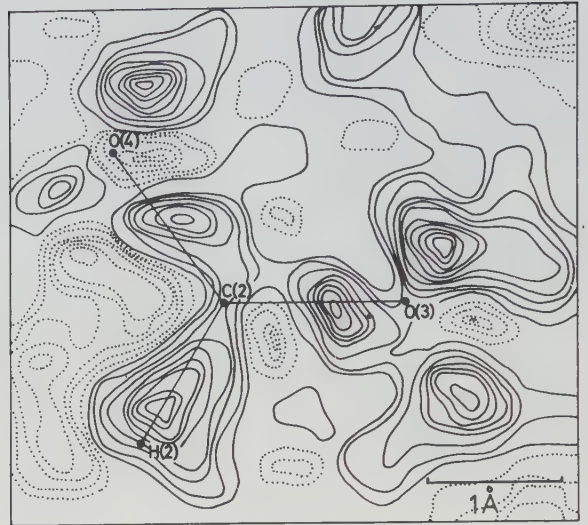
$T = 296\text{ K}$  $T = 100\text{ K}$ 

(TDS - KORREKTUR)

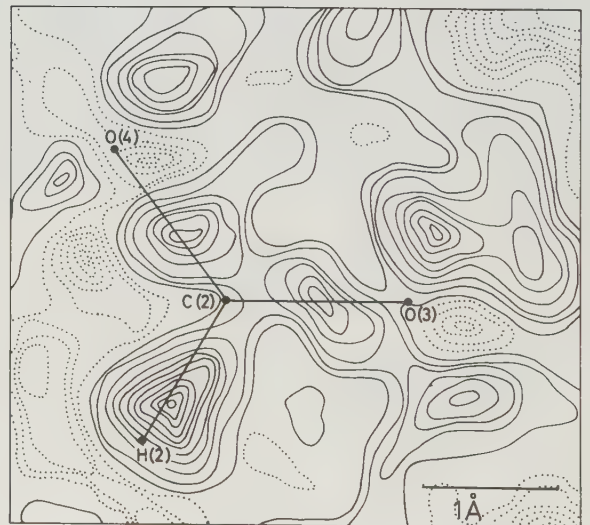


(TDS - KORREKTUR)

Abb. IV_{3.3} Deformationsdichte der Karboxylgruppe I von $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ vor und nach der Korrektur der thermisch diffusen Streuung. Die Höhenlinien entsprechen Abständen von $0.05\text{ e}/\text{\AA}^3$; die Nulllinie ist nicht dargestellt.

$T = 296 K$

 $T = 100 K$


(TDS - KORREKTUR)



(TDS - KORREKTUR)

Abb. IV_{3.4} Deformationsdichte der Karboxylgruppe II von $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ vor und nach der Korrektur der thermisch diffusen Streuung. Die Höhenlinien entsprechen Abständen von $0.05 \text{ e}/\text{\AA}^3$; die Nulllinie ist nicht dargestellt.

Die maximale Elektronendichte der C - O-Bindungen der symmetrischen Karboxylgruppe I ist bei beiden Temperaturen signifikant verschieden. Auch bei Natriumhydrogenoxalat Monohydrat (Tellgren et al., 1977) scheint keine einfache Relation zwischen maximaler Deformationsdichte und Bindungsstärke bzw. Bindungslänge zu bestehen. Der kleine Bindungswinkel O-C-O (122°) deutet allerdings auf einen starken Einfluß des Kristallfeldes hin. Eine Korrelation zwischen der Dichte der Bindungselektronen und einsamen Elektronenpaaren ist nicht auszuschließen.

Die unterschiedlichen C - O-Bindungsabstände der Formiatgruppe II entsprechen nicht Änderungen des Resonanzcharakters, sondern sind offensichtlich auf den Einfluß des Coulombfeldes der Calciumionen zurückzuführen. Die mittlere Bindungselektronendichte bei Zimmertemperatur ($\overline{\Delta\rho} = 0.25(4) \text{ e/\AA}^3$) ist vergleichbar mit den Ergebnissen bei Li(HCOO)·H₂O (Thomas, 1977, 1978), α -Glycin (Almlöf et al., 1973) und Oxalsäure (Coppens et al., 1969).

Die einsamen Elektronenpaare bilden mit der C - O-Richtung mittlere Winkel von 112° und 117° (Gruppe I) bzw. 104° und 115° (Gruppe II). Daraus läßt sich ein Hinweis auf die Hybridisierung der Sauerstoffatome ablesen:



Danach wäre ein Winkel von 120° zwischen freiem Elektronenpaar und C - O-Bindung zu erwarten. Eine ähnliche Anordnung und maximale Dichte ($\Delta\rho \sim 1.8 \text{ e/\AA}^3$) findet man z. B. in den Zimmertemperaturmessungen von Li(HCOO)·H₂O, α -Glycin und Oxalsäure.

In Kapitel III₂ wurde gezeigt, daß die Abhängigkeit des Metall - Sauerstoffabstands vom Ionenradius der Metallionen bei den Formiaten gut durch eine Gerade beschrieben werden kann. Die Extrapolation für verschwindenden Metallionenradius führte zu einem effektiven Radius der Sauerstoffionen von etwa $1.33 \text{ \AA}$. Dieser Wert ist - wie die Deformationsdichtebestimmung ergibt - eng mit der Ausdehnung der einsamen Elektronenpaare korreliert und in erster Näherung unabhängig vom Metallion. Er entspricht nahezu dem Radius der Halbkugel ($r \sim 1.26 \text{ \AA}$), in die beide einsame Elektronenpaare einbeschrieben werden können.

Die Vernachlässigung der Coulombwechselwirkung bei den Rechnungen von Schweig (1978) ist möglicherweise der Grund, daß die experimentelle und theoretische Dichte zwar gut qualitativ, jedoch weniger gut quantitativ übereinstimmt.

Eine Interpretation der experimentellen Differenzfouriersynthesen in der Nähe der Calciumionen wird durch die große Rumpfelektronendichte wesentlich erschwert. Dadurch führen kleine Fehler des Skalenfaktors, der Lageparameter, der Temperaturfaktoren und Atomformamplituden zu großen Änderungen der Deformationsdichte. Ein d - Bindungsanteil der Calciumatome scheint zu einem Elektronendichtemaximum in Richtung des Sauerstoffatoms O(4) und entsprechenden um 90° verschobenen Maxima in der Ebene Ca-O(4)-O(3) zu führen. Diese "Polarisation" der Calciumionen durch unvollständige Ionisation könnte auch den großen Ca - O(4)-Abstand ($\sim 3.4 \text{ \AA}$) durch Abstoßung der einsamen Elektronenpaare des Sauerstoffatoms erklären (Abb. IV_{3.5}).

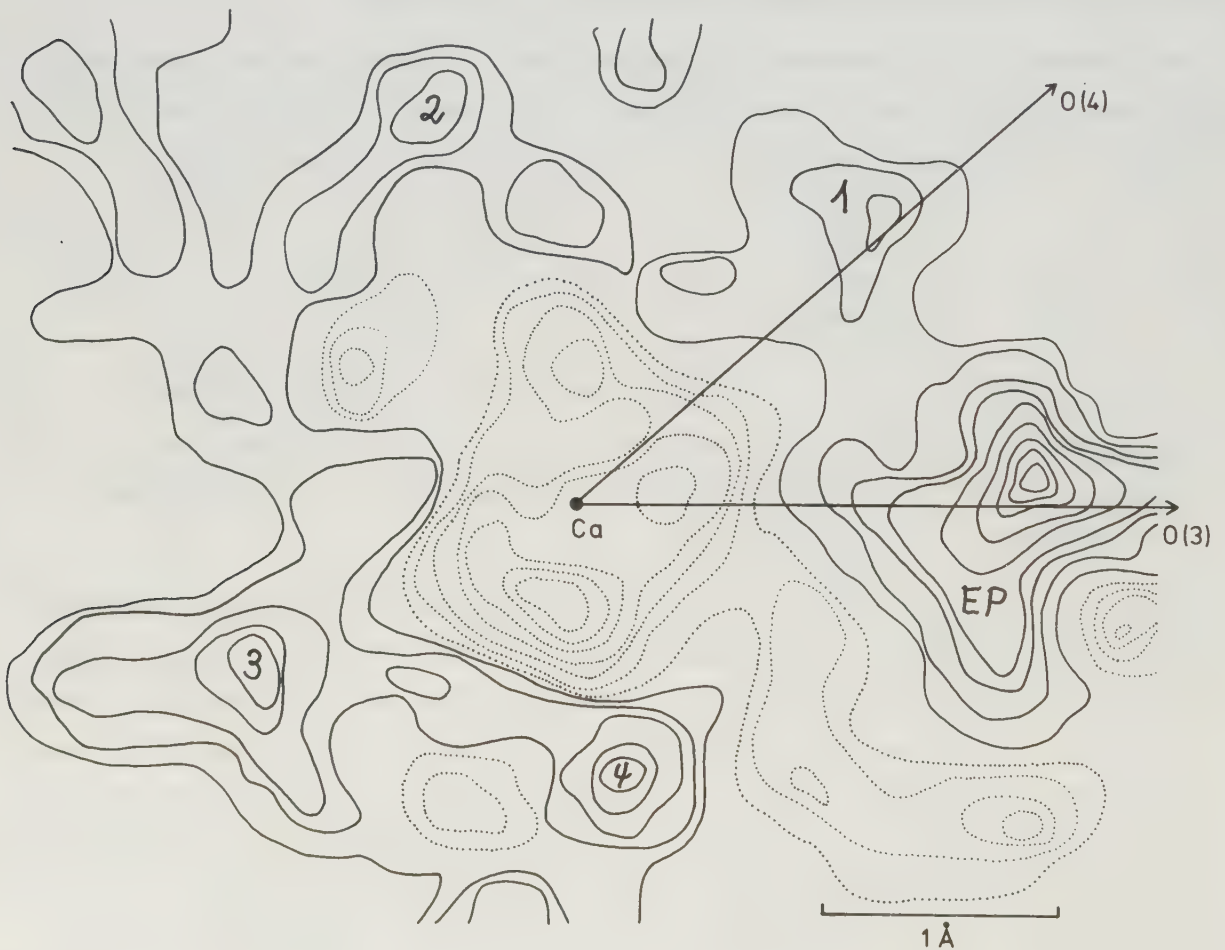


Abb. IV_{3.5} Deformationsdichte der Calciumionen in der Ca-O(4)-O(3) Ebene (Die Höhenlinien entsprechen Abständen von $0.05 \text{ e/\AA}^3$. Die auf eine Polarisation der Ca-Ionen zurückzuführenden Dichtemaxima (1...4) und das einsame Elektronenpaar (EP) sind besonders gekennzeichnet.)

V Phasen und Magnetismus von $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ und $\text{Cu}(\text{DCOO})_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$

1) Einleitung

Kupferformiat $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ kristallisiert in verschiedenen Hydratstufen: Tetrahydrat, Dihydrat und vier Modifikationen des Anhydrats. Daneben tritt noch ein nur in Lösung beständiges Tetraformiat auf.

Die Pulverdiffraktionsspektren bei 4 K von $\alpha - \text{Cu}(\text{HCOO})_2$ zeigten keine Überstrukturreflexe oder Intensitätsänderungen durch eine magnetische Ordnung der Kupferionen. Nach der in Kap. III beschriebenen Strukturanalyse ist jedoch auch nur eine schwache Wechselwirkung durch Superaustausch über die Karboxylgruppen zu erwarten. Messungen der magnetischen Suszeptibilität nach dem Gouy'schen Verfahren sollen daher zur Klärung des magnetischen Ordnungsverhaltens beitragen.

Je nach Stärke der Dipol - Dipol-Wechselwirkung der Wassermoleküle und der magnetischen Wechselwirkung der Kupferionen tritt DCFT in einer paraelektrischen, antiferroelektrischen ($T_C \approx 246.1 \text{ K}$) und antiferromagnetischen Phase ($T_N \approx 17 \text{ K}$) auf.

Die Struktur von $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ist mit Röntgen- und Neutronenbeugung bei Zimmertemperatur bestimmt worden (Kiriya et al., 1954; Okada et al., 1966; Kay, 1975). Sie besteht aus aufeinanderfolgenden Schichten von Kupferformiat- und Wasserschichten mit einer eisähnlichen Struktur, die senkrecht zur c - Achse angeordnet sind. Messungen der dielektrischen Absorption (Kiriya, 1962a; Okada & Sugie, 1968), NMR- und DMR - Experimente (Kiriya, 1962 b; Soda & Chiba, 1969) und Raman-Messungen (Berger, 1975; Canterford & Ninio, 1975) bestätigen die Beweglichkeit der Wassermoleküle.

Die Ersetzung der Wasserstoffionen durch Deuterium ermöglicht wegen der größeren Streulänge und des Wegfalls der elastisch inkohärenten Streuung, die Potentialminima der " behinderten Rotation " genauer festzulegen. Die starke Korrelation zwischen den Temperaturfaktoren und Besetzungszahlen kann durch eine größere Datenmenge verringert werden, um von einem starren Schema der Populationsparameter absehen zu können. Kay und Kleinberg (1972) nahmen bei der Verfeinerung der Besetzungszahlen an, daß im zeitlichen und räumlichen Mittel jede Wasserstoffbrücke mit einem und jedes Wassermolekül mit zwei Wasserstoffatomen besetzt ist. Die anisotropen Schwingungstensoren beschreiben jedoch neben den mittleren Auslenkungen auch die Verschmierung der Atompositionen durch Pro-

tonenleitung. Unterschiedliche Sprungwahrscheinlichkeit kann zu Abweichungen von den Kay'schen Nebenbedingungen führen. Weiterhin erlaubt der Vergleich von Tetrahydrat und Tetradeuterat Aussagen über Unterschiede der Leitungsmechanismen.

Einen Phasenübergang erster Ordnung von der paraelektrischen zur antiferroelektrischen Phase wies Kiriyama (1962a) beim Tetrahydrat nach. Abschätzungen der Entropieänderung stimmen gut mit dem Experiment überein (Okada, 1967). Die kritische Streuung thermischer Neutronen (Youngblood & Axe, 1977) kann mit einem statistischen (Wechselwirkungs - Dimer -) Modell der Wasserschichten von Allen (1974) erklärt werden. Eine Reihe physikalischer Untersuchungen (u.a. Polarisation, EPR, PMR, DMR, Protonenleitfähigkeit, Raman, IR) bestätigen einen Phasenübergang vom Ordnungs - Unordnungs - Typ, der auf einer Ordnung der Wasserschichten beruht. Die Verschiebung der Übergangstemperatur bei Isotopenersatz zeigt den Einfluß der Wasserstoffatome:

$\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: $T_C = 236.1 \text{ K}$; $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$: $T_C = 245.6 \text{ K}$;

$\text{Cu}(\text{DCOO})_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$: $T_C = 246.1 \text{ K}$ (Soda & Chiba, 1969).

Eine Zellverdopplung in Richtung der c - Achse wiesen Turberfield (1967) mit Neutronenbeugung und Soda & Chiba mit DMR - Experimenten nach. Bird & Lomer (1971) und Makita & Suzuki (1973) schlugen die Raumgruppen $P2_1$ und $P2_1/n$ vor. Eine genäherte Struktur der antiferroelektrischen Phase gaben Kay & Kleinberg (1972) an. Zum Vergleich und als Basis für theoretische Arbeiten (Ishibashi et al., 1973; Allen, 1974) soll dieses Strukturmodell überprüft und präzisiert werden.

DCFT ist in guter Näherung ein zweidimensionales magnetisches System. Innerhalb der Kupferformiatschichten wechselwirken die Kupferionen durch Superaustausch über Formiatgruppen. Die Wechselwirkungsenergie J beträgt etwa 70 K. Die Kopplung in c - Richtung liegt jedoch nur in der Größenordnung von 0.1 K. Das außergewöhnlich große Verhältnis der Curie - Weiss - Temperatur Θ_C ($\sim 150 \text{ K}$) zur Néel - Temperatur T_N ($\sim 17 \text{ K}$) bestätigt die schwache Wechselwirkung zwischen den Schichten. Einkristallmessungen der magnetischen Suszeptibilität (Flippen & Friedberg, 1963; Kobayashi & Haseda, 1963) ergaben einen scharfen antiferromagnetischen Übergang bei 17 K und ein breites Maximum bei 65 K. Bei höheren Temperaturen ist das System im paramagnetischen Zustand. Das Curie - Weiss'sche Feld kann auf eine Austauschwechselwirkung zwischen den lokalisierten Elektronenspins S_1 benachbarter Atome in den Kupferformiatschichten zu-

rückgeführt werden:

$$72) H_{ex} = \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad J_{11}': \text{Austauschintegral}$$

Folgende Eigenschaften eines 2d - Heisenberg - Antiferromagneten wurden an DCFT nachgewiesen:

- Kurzreichweitige Ordnung im Bereich des ersten Suszeptibilitätsmaximums zwischen 20 - 60 K (ESR, NMR, kritische Neutronenstreuung)
- Maximum der spezifischen Wärme bei T_N
- Abweichung vom Erwartungswert des Spinoperators $\langle S_z \rangle = 1/2$ bei vernachlässigbarer Wechselwirkung zwischen den Kupferionen ("Spinabweichung am absoluten Nullpunkt") von 47 % (Dupas & Renard, 1970).

Ein Vergleich mit der Theorie von Onsager (1944) und Fisher (1960) ergibt jedoch folgende Diskrepanzen:

- keine vertikale Tangente der Suszeptibilität bei T_N
- ausgeprägtes Maximum der Suszeptibilität anstelle des erwarteten Wendepunktes bei T_N
- ungewöhnlich kleines Maximum der spezifischen Wärme
- schwaches magnetisches Moment mit einem Sättigungsfeld von 0.5 Tesla bei 4K.

Das Verhalten des reinen 2d - Heisenberg - Antiferromagneten wird offensichtlich durch eine schwache ferromagnetische Komponente beeinflusst. Messungen der antiferromagnetischen Resonanz, der Feldabhängigkeit der Magnetisierung und Protonenresonanz zeigen, daß die Richtung der magnetischen Momente empfindlich von der Feldrichtung des externen magnetischen Feldes abhängt. Diese Bewegung wird in der Literatur mit verschiedenen Wechselwirkungsmechanismen erklärt:

- Dzyaloshinsky - Moriya - Wechselwirkung (DM) $\vec{D}_{ij} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j)$
(Kobayashi & Haseda, 1963; Dupas & Renard, 1970)
- Anisotrope Zeeman - Wechselwirkung (AZ)
(Seehra & Castner, 1970; Yamagata et al., 1971)
- 10 - 20% DM und AZ
(Yamagata et al., 1976)

Die Feldabhängigkeit der NMR - Spektren wird ebenfalls mit zwei verschiedenen Strukturmodellen beschrieben:

- Zwei - Untergitter - System mit Domänenstruktur (Dupas & Renard, 1974)
- Vier - Untergitter - System (Yamagata et al., 1976)

Richtung und Betrag des magnetischen Moments sowie die ferromagnetische Komponente bei verschwindendem äußeren Feld lassen sich aus Protonenresonanzdaten nur sehr ungenau bestimmen (Yamagata et al., 1976 Abb. 4a). Daher sollen mit elastisch kohärenter Neutronenbeugung folgende Fragen untersucht werden:

- Spin- und Kristallstruktur bei 17 K
- Richtung der antiferromagnetischen Achse in der $\vec{a}^*, \vec{c}^*$ -Ebene
- Temperaturabhängigkeit der Untergittermagnetisierung
- Betrag des magnetischen Moments
- Spinkomponente senkrecht zur $\vec{a}^*, \vec{c}^*$ -Ebene.

Im folgenden wird zunächst das Ergebnis der Messung der magnetischen Suszeptibilität des Anhydrats dargestellt; daran anschließend werden dann die kristallographischen und physikalischen Eigenschaften der paraelektrischen, antiferroelektrischen und antiferromagnetischen Phasen des Tetrahydrats diskutiert.

2) Magnetische Suszeptibilität von α -Cu(HCOO)₂

Messungen der magnetischen Suszeptibilität wurden an einer Pulverprobe von α -Cu(HCOO)₂ im Temperaturbereich von 4,2 bis 200 K nach dem Gouy'schen Verfahren (Kittel, 1971) durchgeführt. Die Beiträge von Probenhalter und Thermo-
element konnten mit einer Leermessung bestimmt und damit korrigiert werden.

Der lineare Bereich der magnetischen Suszeptibilität läßt sich als Funktion von $1/T$ durch die Gerade

$$73) \quad \chi_n(T) = 0.438 / (T - 9.825(3) \text{ [K]})$$

beschreiben und stimmt mit den Ergebnissen von Martin & Waterman (1959) im oberen Temperaturbereich (100 K < T < 296 K) gut überein. Die positive Curie-Temperatur deutet auf eine schwache ferromagnetische Ordnung unterhalb von 4 K hin (Abb. V_{2.1}). Zur Abschätzung des maximalen Verhältnisses von $F_{\text{mag}} / F_{\text{nuc}}$ wurde der bei DCFT bestimmte Betrag des magnetischen Moments der Kupferionen verwendet. Danach liegt der magnetische Beitrag zu den Intensitäten des Pulverdiagramms bei 0.5 %. Dieser Anteil ist geringer als der statistische Fehler der gemessenen Intensitäten, sodaß sich durch Pulvermessungen eine magnetische Ordnung nicht nachweisen läßt.

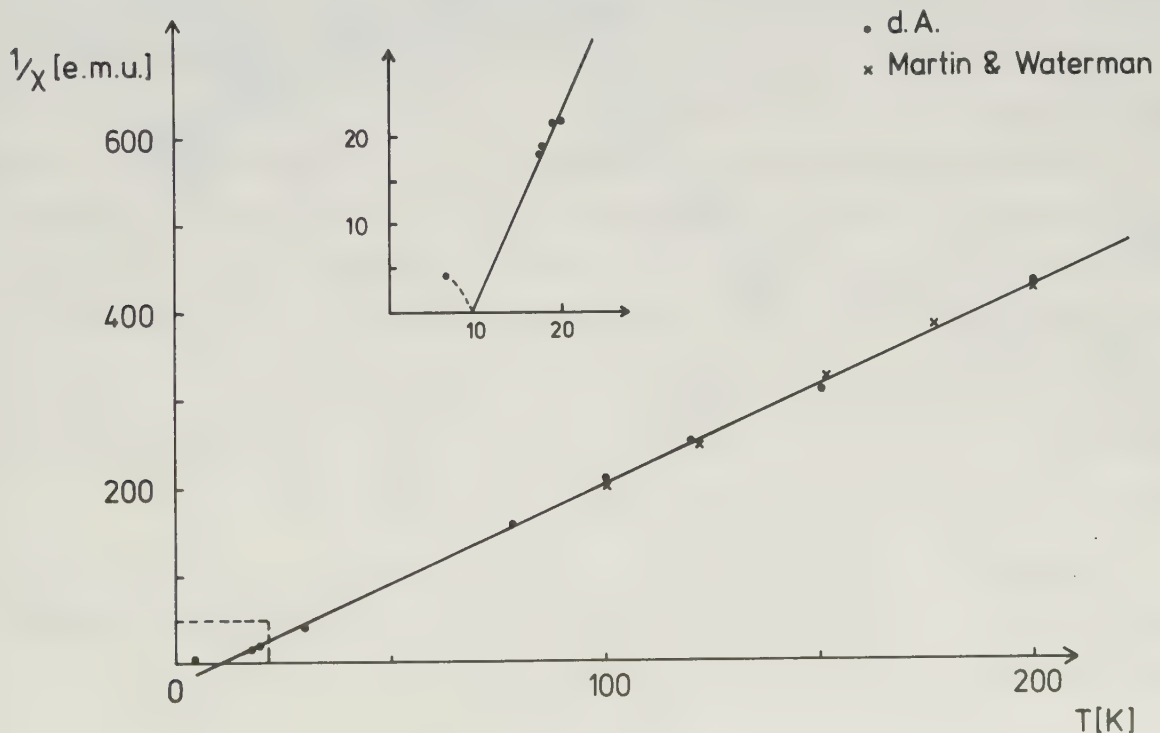


Abb. V_{2.1} Magnetische Suszeptibilität von α -Cu(HCOO)₂

3) Paraelektrische Phase von $\text{Cu}(\text{DCOO})_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$

Das Hauptinteresse der Verfeinerung der paraelektrischen Phase liegt in der genauen Bestimmung der Deuteriumbesetzungszahlen und deren Zuordnung zu den Rotationen der Wassermoleküle. Kay und Kleinberg (1974) führten eine Verfeinerung mit den in der Einleitung (S. 69) erwähnten Nebenbedingungen durch.

Trotz unterschiedlicher Methoden zur Überwindung der Korrelation werden die Besetzungszahlen dieser früheren Arbeit im wesentlichen bestätigt. Die Abweichungen sind jedoch signifikant:

Der Erhöhung der Besetzungswahrscheinlichkeit von D(1) und D(7) entspricht eine Verringerung bei D(2) und D(6). Die Unordnung der Wasserschichten kann jetzt durch eine Überlagerung zweier Schichten mit verschiedenen Rotationszuständen der Wassermoleküle erklärt werden (Abb. V_{3.1}). $\text{D}_2\text{O}^{\text{I}}$ führt entsprechend der stärksten H - Brücken Drehschwingungen um die D(1) - O(3)- und D(2)-O(3)-Achsen mit 80% bzw. 20% Wahrscheinlichkeit aus. $\text{D}_2\text{O}^{\text{II}}$ hat nur eine feste Rotationsachse D(4) - O(4) wegen der starken Cu - O(4)-Koordinationsbindung. Mögliche Konfigurationen sind D(4)-O(4)-D(5) (40%) und D(4)-O(4)-D(6) (20%).

Die großen Hauptachsen der Deuteriumschwingungstensoren liegen überwiegend senkrecht zu den Wasserstoffbrücken in Übereinstimmung mit der Dynamik der Wassermoleküle. Ausschmierungen in Richtung der H - Brücken durch Protonenleitung (" tunneling or hopping ") liegen wie beim Tetrahydrat innerhalb der Meßgenauigkeit.

Die Schwerpunkte der Formiatgruppen liegen in b - Richtung abwechselnd ober- bzw. unterhalb der Ebene der Kupferionen bei $z = 0$ ($\Delta z(\text{C}) \approx .16 \text{ \AA}$; $\Delta z(\text{O}) \approx .53 \text{ \AA}$). Im Vergleich zur dreidimensionalen Verfeinerung von Kay konnten die Standardabweichungen der Temperaturfaktoren der Deuteriumatome um etwa 60% reduziert werden. Die Lageparameter und Auslenkungen der Deuteriumatome sind nach dem χ^2 - Test auf einem 10 % bzw. 5 % Niveau nicht verschieden ($\bar{\sigma}_p = .86$; $.90$). Für die schweren Atome liegen die Niveaux dagegen bei 0.0001% bzw. 0.5%. Die Abweichungen sind daher statistisch höchst signifikant.

Die Wechselwirkung der Kupferformiat- und Wasserschichten äußert sich überwiegend in einer Verschiebung der Karboxylgruppenatome bei Deuterierung um durchschnittlich $0.012 \text{ \AA}$ ($\approx 4.4^\circ$).

Die Auslöschungsregeln der Raumgruppe $P2_1/a$ wurden an 15 verbotenen $h0l$ - und $0k0$ -Reflexen bei verschiedenem Drehwinkel um den reziproken Gittervektor zur Vermeidung von Umweganregung überprüft. Dabei übertrafen nur die integralen Intensitäten der 010 - und 030 -Reflexe nach $\lambda/2$ -Korrektur die zweifache Standardabweichung. $P2_1/a$ ist daher eine sehr gute Approximation der korrekten Raumgruppe $P1$ bzw. $\bar{P}1$.

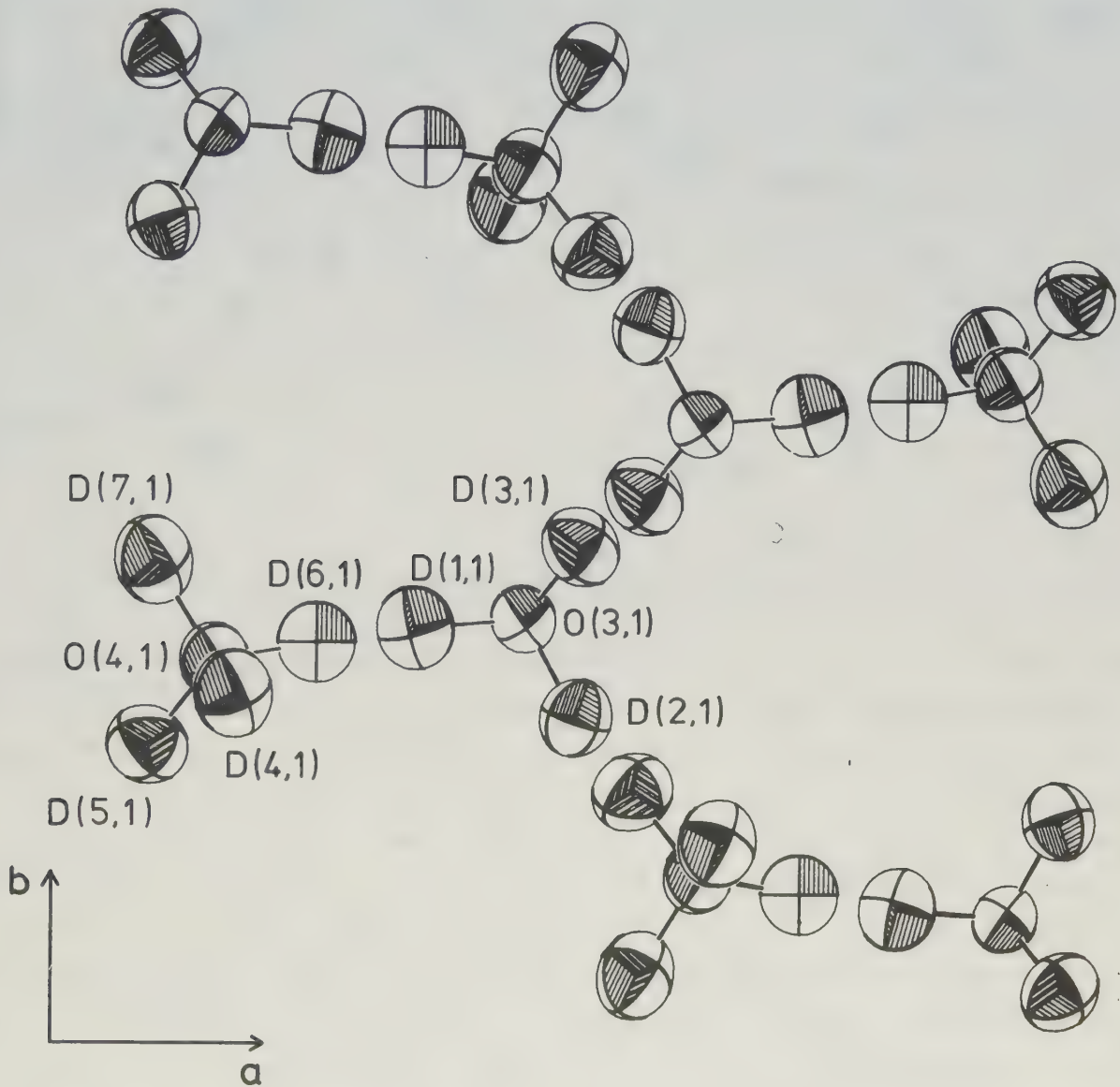


Abb. $V_{3,1}$ Ungeordnete Wasserschichten der paraelektrischen Phase von DCFT
(Der zweite Index wurde zur Anpassung an die Bezeichnungen der Atome in der antiferroelektrischen Phase hinzugefügt.)

4) Antiferroelektrische Phase von $\text{Cu}(\text{DCOO})_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$

Die zweidimensionale Ordnung der ungeordneten Wasserschichten führt zu einer Überstruktur durch Zellverdopplung in c - Richtung (Abb. V_{4.1}).

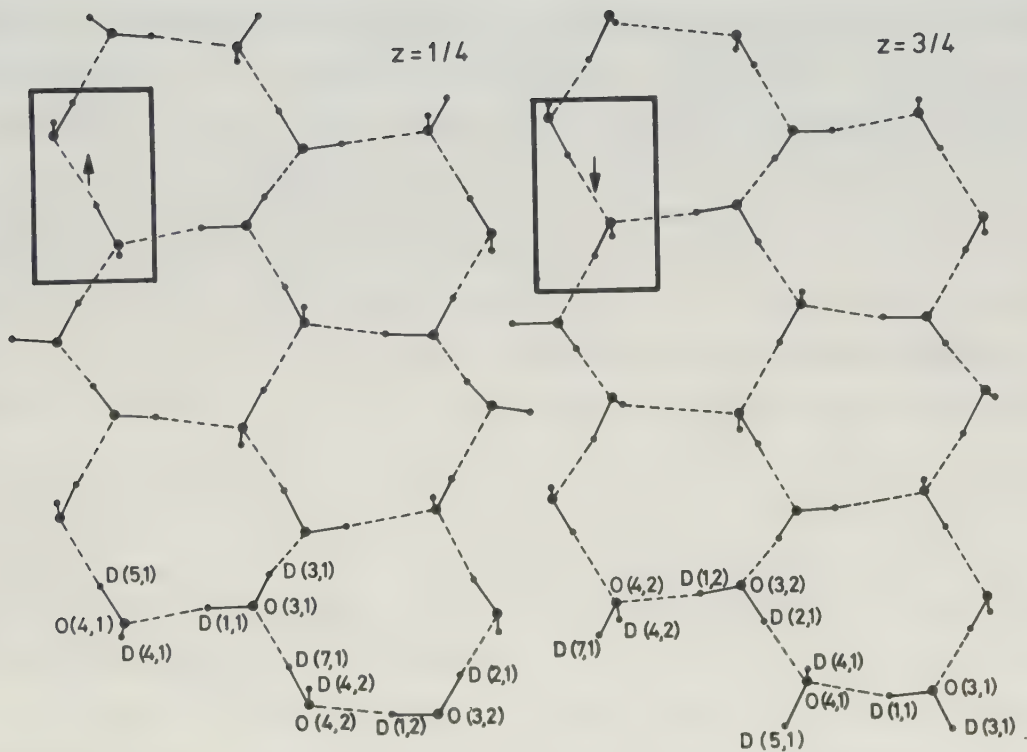


Abb. V_{4.1} Geordnete Wasserschichten der antiferroelektrischen Phase von DCFT

Der Raumgruppe $P2_1/a$ bei Zimmertemperatur entspricht dann $P2_1/n$ mit doppelter c - Gitterkonstante der Tieftemperaturphase. Wie in der paraelektrischen Phase wurden auch in der antiferroelektrischen Phase die Auslöschungen der Raumgruppe $P2_1/n$ überprüft. Von den auf Umweganregung und $\lambda/2$ -Beiträge korrigierten Intensitäten lagen die verbotenen $h00$ - und $0k0$ -Reflexe bei kleinem Streuwinkel außerhalb der Meßgenauigkeit. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu Vorschlägen von Bird & Lomer ($P2_1$; 1971) und Makita & Suzuki ($P2_1/n$; 1973). Die Intensitäten in $P2_1/n$ nicht erlaubter Reflexe sind jedoch um etwa zwei Größenordnungen kleiner als die mittlere integrale Intensität der anderen Reflexe (Tab. V_{4.1}). Sie sind möglicherweise auf sehr kleine Abweichungen der Deuteriumatome aus den entsprechenden von der höheren Symmetrie geforderten Positionen zurückzuführen, die erst wegen der größeren Deuteriumstreulänge überhaupt nachweisbar wurden und bei der paraelektrischen Phase an der Grenze der Meßgenauigkeit lagen. Eine Verfeinerung mit der korrekten Raumgruppe $P1$ bzw. $\bar{P}1$ erschien wegen der unverhältnismäßig langen Meßzeit und der hohen Korrelation nicht sinnvoll.

Tab. V_{4.1} Überstrukturreflexe der antiferroelektrischen Phase von DCFT

<u>Überstrukturreflexe</u>						<u>Hauptreflexe</u>			
h	k	l	I(296 K)	I(100 K)	I($\lambda/2$)	h	k	l	I(296)
0	1	0	33(3)	21(7)	< 5.	0	2	0	5952(71)
0	3	0	12(4)	29(5)	< 1.	0	4	0	100(5)
0	5	0	7(5)	26(7)	< 9.	0	6	0	757(9)
0	7	0	4(5)	22(17)	< 2.				
1	0	0	6(6)	17(6)	< .2	2	0	0	987(13)
3	0	0	9(3)	28(7)	< 7.	4	0	0	6317(50)
5	0	0	8(8)	28(15)	< 9.	6	0	0	3417(40)
1	0	6	4(4)	28(8)	< 4.				
1	0	8	5(9)	26(11)	< 2.	0	0	2	24179(109)

Abb. V_{4.2} Geordnete Dipolschichten der antiferroelektrischen Phase von DCFT

Die Ordnung der Wasserschichten wird begleitet von Schweratomverschiebungen innerhalb der Kupferformiatschichten. Die Koordinationsoktaeder der beiden Kupferionen sind deutlich verschieden und – im Vergleich zur paraelektrischen Phase – in (001)-Richtung gestaucht. Damit werden die DMR-Ergebnisse von Soda & Chiba (1969) bestätigt.

Die Flächennormale der Formiatgruppe I ist nahezu parallel zur Richtung bei 296 K und etwa 2° gegenüber der Normalen der Formiatgruppe II geneigt. Bindungsabstände und -winkel der Karboxylgruppen bei 120 K sind sehr ähnlich, unterscheiden sich aber deutlich von der symmetrischen Formiatgruppe bei Zimmertemperatur. Die Schwerpunkte sowohl übereinanderliegender Formiatgruppen in den Ebenen $z=0$ und $z=1/2$ als auch nebeneinanderliegender Gruppen in a -Richtung sind um verschiedene Beträge, aber jeweils in die gleiche Richtung ausgelenkt. Die Mittelwerte der Auslenkungen entsprechen ungefähr der Zimmertemperaturphase: $\Delta z(C) \sim .15 \text{ \AA}$; $\Delta z(O) \sim .53 \text{ \AA}$).

Einem Anwachsen der O – D-Abstände der Wassermoleküle entspricht eine Verkleinerung der Länge der Wasserstoffbrücken. Leichte Änderungen der Bindungs- und Dipolwechselwirkungsenergie innerhalb und zwischen den Wasserschichten bewirken eine antiferroelektrische Ordnung der resultierenden Dipolmomente benachbarter Schichten (Abb. V_{4.2}). Die Ordnung der Wassermoleküle in den $z = 1/4$ und $z = 3/4$ Schichten wird durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert; die Überlagerung beider Anordnungsschemata führt dann mit Ausnahme der Atomposition D(6) zur Unordnung der paraelektrischen Phase. Bei der Ordnung werden die Schwerpunkte der Wassermoleküle parallel bzw. antiparallel zu den Wasserstoffbrückenrichtungen bei 296 K verschoben.

Die thermische Bewegung der Wassermoleküle, d.h. die Richtungen und das Größenverhältnis der Hauptachsen der Schwingungsellipsoide, sind in beiden Phasen sehr ähnlich. Das Verhältnis der Diagonalelemente der anisotropen Schwingungstensoren $U_{ii}(296 \text{ K}) / U_{ii}(120 \text{ K})$ beträgt für alle Atome im Mittel 2.3 (1). Wegen hoher Parameterkorrelation fehlerhafte Besetzungszahlen der Deuteriumatome in der paraelektrischen Phase hätten deutliche Abweichungen zur Folge. Das in dieser Arbeit angewendete Verfahren zur Verfeinerung der Populationsparameter (Kap. III₁) hat daher zu realistischen Temperaturfaktoren und Besetzungszahlen geführt.

Das Dipolmoment pro Volumeneinheit wurde mit zwei verschiedenen Annahmen für die effektive Wasserstoffionenladung e_{eff} berechnet: Pauling (1960) gibt als

Mittelwert von Dipolmomentmessungen an freien Wassermolekülen 0.33 e an, während aus Elektronendichteuntersuchungen (Bats, 1977) ein kleinerer Wert von 0.2 e erhalten wurde. Zur Abschätzung des induzierten Dipolmoments $\vec{P}_i$ wurde das resultierende Dipolfeld $\vec{E}_i$ von jeweils drei nächsten Nachbarn innerhalb der Wasserschichten berechnet. Der zusätzliche Beitrag ergab sich dann nach Clausius - Mossotti (Kittel, 1971)

$$74) \quad \left| \frac{\vec{P}_i}{V} \right| = 2 \gamma_{no.} |\vec{E}_i| \approx .73 [\mu\text{C}/\text{cm}^2]$$

Die Polarisation beträgt in dieser Näherung $5.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ($e_{\text{eff}} = .20e$) bzw. $9.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ($e_{\text{eff}} = .33e$). Messungen der Dielektrizitätskonstanten und der Entropieänderung ergaben ungefähr $6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (Okada & Sugie, 1968).

Tab. V_{5.1} Experimentelles zur Untersuchung der antiferromagnetischen Phase von DCFT

Probe	$\text{Cu}(\text{DCOO})_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}; \text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Kristallgestalt	Parallelepiped; $5 \times 5 \times 2 [\text{mm}^3]$
Orientierung	b [*] -; c [*] - Achse (in Quarzkapillare mit Quarzwolle befestigt)
Diffraktometer	D3, D15 (ILL); DN2 (CENG)
Kryostat	He - Bad-Kryostat
Meßmethode	" Normal Beam "
	ω - scan, feste Bereichs- und Schrittweite
Beobachtete Reflexe bei	
T = 4.2 K	30
T = 30.0 K	41
T variabel	16
Mittlere Meßzeit	2 h/ Reflex

5) Antiferromagnetische Phase von $\text{Cu}(\text{DCOO})_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$

a) Spin- und Kristallstruktur

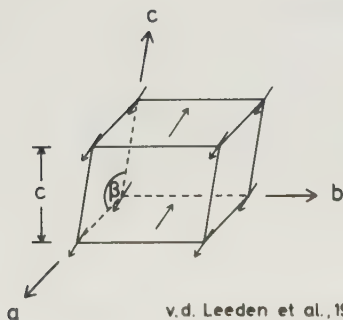
Zur Überprüfung der aus NMR-Messungen abgeleiteten Vorschläge für die Spinstruktur wurden DCFT Kristalle mit der b^* - bzw. c^* -Richtung parallel zur $\varnothing$ -Achse des Diffraktometers orientiert. Die Messung der Reflexe bei 4 K und 30 K erlaubte, magnetische und nukleare Streubeiträge zu trennen. Experimentelle Details der Messungen mit den Diffraktometern D3, D15 (ILL) und DN2 (CENG) sind in Tabelle V_{5.1} aufgeführt.

Die Bestimmung der integralen Intensitäten erfolgte durch Anpassung einer Gaussfunktion mit linearer Untergrundkorrektur. Eine systematische Untersuchung der $h0l$, $hk0$ - und $hk1$ -Ebenen ergab folgende Regeln

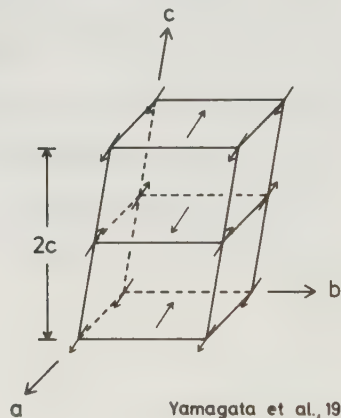
- Die magnetische Elementarzelle entspricht der Zelle der antiferroelektrischen Phase und damit dem Vorschlag von Yamagata et al. (1976). Das Ergebnis von v.d. Leeden et al. (1967) ist mit diesem Resultat nicht vereinbar (Abb. V_{5.1}).
- Die Auslöschungsregeln der magnetischen Reflexe lauten

$$h + k = 2n ; l = 2n + 1.$$

Spinkomponenten in a^* -Richtung



v.d. Leeden et al., 1967

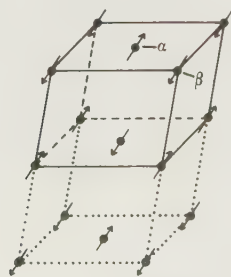


Yamagata et al., 1976

Kombination mit Spinkomponenten in b^* -Richtung

Zwei - Untergitterzustand (α, β)

Vier - Untergitterzustand ($\alpha, \beta, \gamma, \delta$)



Dupas & Renard, 1974

- o Komponenten in $+b^*$
- Komponenten in $-b^*$

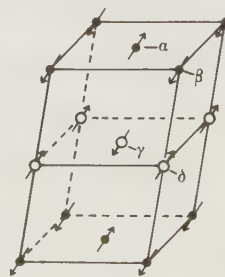


Abb. V_{5.1} Vorschläge für die Magnetstruktur von DCFT

Zum Vergleich der Kristallstrukturen bei 4 K und 120 K wurden 30 Kernstreuintensitäten mit den atomaren Parametern bei 120 K berechnet und mit den experimentellen Werten bei Heliumtemperatur verglichen. Dabei variierten nur die Deuteriumstreulänge, ein Gesamttemperaturfaktor und der Skalenfaktor als Verfeinerungsparameter. Die gute Übereinstimmung ($R(F)=0.07$) zeigt, daß weder größere Verschiebungen innerhalb der D_2O - noch der Kupferformiatschichten stattgefunden haben.

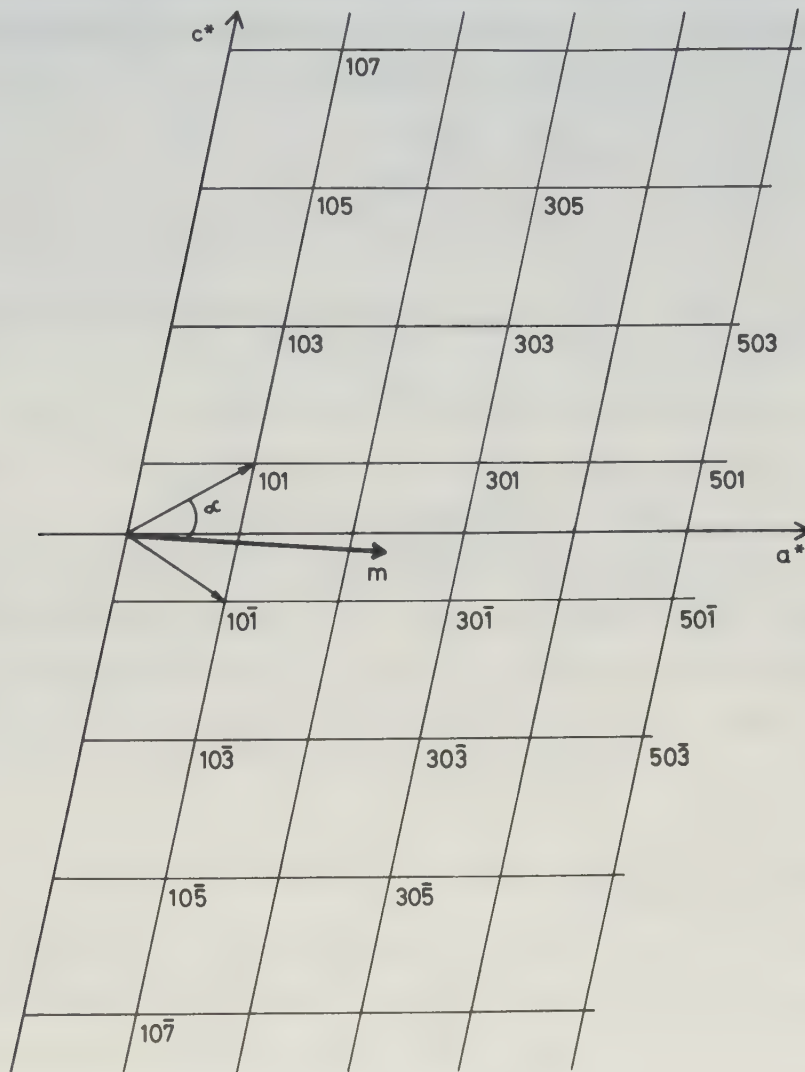


Abb. V_{5.2} Magnetische Reflexe der a, c^* -Ebene

b) Richtung der antiferromagnetischen Achse in der a^*, c^* -Ebene

Aus Protonenresonanzmessungen konnte die Richtung der magnetischen Momente bei verschwindendem äußerem Feld nur ungenau bestimmt werden. Die Intensitäten der magnetischen $h0l$ -Reflexe ermöglichen jedoch eine Aussage über den Winkel α ($h0l$) zwischen der antiferromagnetischen Achse und dem reziproken Gittervektor $h0l$. Die bei 4 K und 30 K in der a^*, c^* -Ebene des reziproken Gitters gemessenen Reflexe sind in Abb. V_{5.2} dargestellt.

Die integrale Reflexintensität bei der Streuung von unpolarisierten Neutronen an einem Antiferromagneten ist proportional zur Summe der Quadrate von nuklearer (F_{nuc}) und magnetischer (F_{mag}) Strukturamplitude

$$75) F^2 = F_{\text{nuc}}^2 + \sin^2 \alpha F_{\text{mag}}^2$$

Die magnetische Strukturamplitude lautet nach den Ergebnissen des Abschnitts V_{5a} für DCFT

$$76) F_{\text{mag}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\gamma e^2}{m_e c^2} \right) f_{\text{mag}}(\theta) \left\{ (1 - \exp(i\pi)) (1 - \exp(i\pi(h+k))) \right\} g \cdot \bar{S}$$

Daher erhält man das Verhältnis $\sin \alpha(10l_1)$ zu $\sin \alpha(10l_2)$ aus den integralen Intensitäten I_{mag} bei Berücksichtigung der Lorentzkorrektur L

$$77) A = \frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2} = \frac{f_{\text{mag}}(\theta_2)}{f_{\text{mag}}(\theta_1)} \left\{ \frac{I(10l_1)}{I(10l_2)} \left(\frac{L_2}{L_1} \right) \right\}^{1/2}$$

Wenn die Momente innerhalb eines Kegels um die a^* Achse mit einem Öffnungswinkel von 60° angeordnet sind, dann gilt mit den Nebenbedingungen

$$78) \varphi \equiv \alpha_1 + \alpha_2 = \arccos \left\{ \frac{a^{*2} + l_1 l_2 c^{*2} + (l_1 + l_2) a^* c^* \cos \beta^*}{((a^{*2} + l_1 c^{*2} + 2 l_1 a^* c^* \cos \beta^*)^{1/2} (a^{*2} + l_2 c^{*2} + 2 l_2 a^* c^* \cos \beta^*)^{1/2})} \right\}$$

für den Winkel

$$79) \alpha_1 = \arctg \left\{ \frac{A \sin \varphi}{1 + A \cos \varphi} \right\} \quad l_1 > 0 > l_2$$

Nach diesem Verfahren erhält man den Winkel $\Delta\alpha$ zwischen der Referenzrichtung a^* und der Momentenrichtung für verschiedene $(10l_1)$, $(10l_2)$ -Kombinationen. Ausgehend vom Mittelwert $\Delta\alpha \approx 0(4)^\circ$ wurden dann die integralen Intensitäten sämtlicher magnetischer Reflexe mit $I_{\text{mag}}(I)$ für kleine Auslenkungen von der a^* -Achse berechnet (Abb. V_{5.3}). Dabei ergab sich die beste Übereinstimmung bei der Neigung der magnetischen Momente um $8(1)^\circ$ gegen die kristallographische a -Achse (Tab. V_{5.2}).

c) Temperaturabhängigkeit der Untergittermagnetisierung

Nach der statistischen Mechanik kann ein zweidimensionales magnetisches System nur dann bei $T = 0$ langreichweitig ordnen, wenn anisotrope Beiträge zur Spin-Spin-Wechselwirkung existieren. Der Hamiltonoperator des isotropen Antiferromagneten wird dann um zwei weitere Terme ergänzt (Lines, 1969):

$$80) \mathcal{H} = \mathcal{H}_{iso.} + \mathcal{H}_{anis.} = \sum_{nn'} J S_+ S_- + \left\{ \sum_+ g \mu_B H_A S_+^2 - \sum_- g \mu_B H_A S_-^2 \right\}.$$

Die Summation läuft dabei über die nächsten Nachbarn nn' und die positiven und negativen Spins ($\sum_{\pm}$). Der Ensemble-Mittelwert $\bar{S} = \langle S^+ \rangle = \langle S^- \rangle$ ist ein Maß für die Untergittermagnetisierung. Die größere Zustandsdichte für niederenergetische Magnonen bei einem zweidimensionalen magnetischen System äußert sich gegenüber drei Dimensionen in einer wesentlich größeren Nullpunkts - Spinabweichung ($1/2 - \langle S \rangle_0$) und Variation der Magnetisierung bei Temperaturänderung; Berechnungen nach der Methode der Green's-Funktion-Approximation (RPA) wurden von Lines für verschiedene Anisotropieparameter

$$81) \quad D = g \mu_B H_A / z \cdot J \bar{S}$$

durchgeführt.

Die Wurzel aus der Intensität der magnetischen Reflexe ist proportional zur Untergittermagnetisierung. Daher wurde die Intensität des (011)-Reflexes als Funktion der Temperatur von 4 K bis 30 K gemessen. Die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung ist in Abb. V_{5.4} angegeben. Die daraus erhaltene Néel-Temperatur T_N beträgt für DCFT 16.2 K.

ESR-Messungen von Dupas & Renard (1970) zeigten im Tieftemperaturbereich $T/T_N \ll 1$ bei einem Anisotropieparameter $D \sim 4 \cdot 10^{-2}$ gute Übereinstimmung mit der Theorie von Lines. Für $0.5 < T/T_N < 1.0$ lagen die Meßwerte jedoch deutlich über der theoretischen Kurve. Dieser Verlauf wird durch das Experiment mit thermischen Neutronen bestätigt. Im kritischen Bereich ist

$$82) \quad M \sim (1 - T/T_N)^{\beta}$$

mit einem kritischen Exponenten $\beta = 0.43(8)$. Die Abweichungen von der Brillouin-funktion für Spin 1/2 (Kittel, 1971)

$$83) \quad M \sim N \mu \tanh \left(\frac{\mu H}{k_B T} \right)$$

liegen innerhalb der Meßgenauigkeit.

Aus der AFMR - Winkelabhängigkeit bestimmten Seehra&Castner (1969) einen Satz von Achsen a'' , b'' , c'' des geordneten Spinsystems, die den Hauptrichtungen der Austauschwechselwirkung entsprechen. Die theoretisch für den Grundzustand erwartete Ausrichtung der Momente nach der antiferromagnetischen Achse a'' wird durch diese Messung mit unpolarisierten Neutronen nachgewiesen. Vorschläge von Dupas & Renard (1974), van der Leeden et al. (1967) ($\vec{m} \parallel a$) und Ajiro & Terata (1970) ($\vec{m} \parallel c$) führen zu signifikant schlechterer Übereinstimmung mit den experimentellen Daten und sind daher nicht zutreffend.

Tab. V_{5.2} Beobachtete und berechnete magnetische Strukturamplituden von DCFT

h	k	l	F_{exp}	F_{calc}	$g \bar{S}$
1	0	1	70(13)	64	.492
1	0	$\bar{1}$	66 (9)	74	.466
1	0	3	137(12)	130	.488
1	0	$\bar{3}$	181(14)	181	.484
1	0	$\bar{5}$	155(20)	148	.494
1	0	$\bar{7}$	82(10)	79	.489

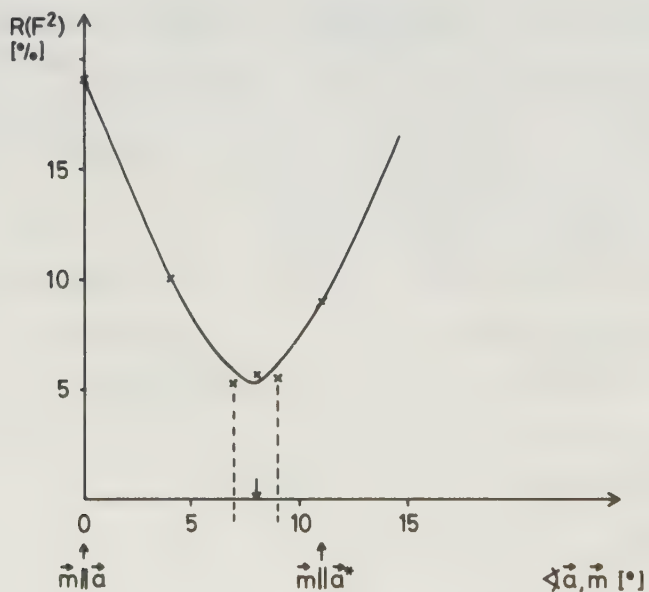


Abb. V_{5.3} R-Faktoren für verschiedene Richtungen der magnetischen Momente

d) Betrag des magnetischen Moments im feldfreien Zustand

Die magnetische Strukturamplitude ist nach Gleichung 76 proportional zum Moment $g \cdot \bar{S}$ der Kupferionen. Der Skalenfaktor k

$$84) \quad F_{\text{mag}}^{\text{obs}} = k \cdot F_{\text{mag}}^{\text{calc}}$$

ergibt sich aus dem Verhältnis der beobachteten und berechneten Nuklearintensitäten

$$85) \quad \left(\frac{F_{\text{nuc}}^{\text{obs}}}{F_{\text{nuc}}^{\text{calc}}} \right)^2 = k^2 = \left(\frac{F_{\text{mag}}^{\text{obs}}}{F_{\text{mag}}^{\text{calc}}} \right)^2 \sim (9.42 \cdot 10^{12})^2$$

Für die Reflexe der h0l-Ebene erhält man dann

$$86) \quad (g \cdot \bar{S})_{\tau} = F_{\text{mag}}^{\text{obs}} / (10.498 f_{\text{mag}}(\tau) \sin \alpha)$$

Der Mittelwert $\langle g \cdot \bar{S} \rangle = 0.48(2)$ (Tab. V_{5.2}) entspricht einer Spinabweichung am absoluten Nullpunkt von etwa 50 % ($g=2.0$) bzw. 54 % ($\bar{g}_{ii}=2.18$). Damit werden Ergebnisse von Dupas & Renard (1970) aus ESR-Messungen (47 %) bestätigt. Nach einer theoretischen Abschätzung von Lines erwartet man einen 25 % kleineren Wert. Die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment läßt sich möglicherweise auf die grobe Annahme eines "Punkt - Dipol"-Modells zurückführen.

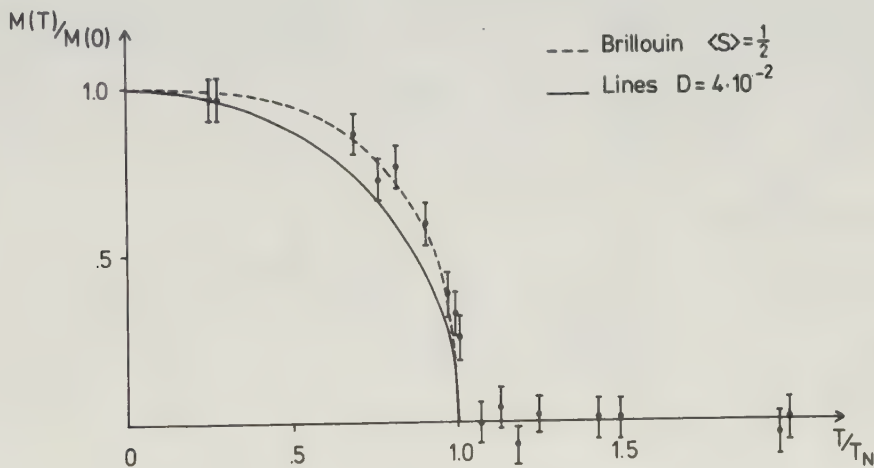


Abb. V_{5.4} Temperaturabhängigkeit der Untergittermagnetisierung von DCFT

e) Spinkomponente senkrecht zur a^*, c^* - Ebene

Messungen der antiferromagnetischen Resonanz, der Feldabhängigkeit der NMR-Spektren und der Magnetisierung haben gezeigt, daß die Richtung der magnetischen Momente eng mit dem externen Magnetfeld korreliert ist. Im feldfreien Zustand lassen sich aus den NMR - Experimenten keine eindeutigen Aussagen über die Spinkomponente senkrecht zur a^*, c^* - Ebene ableiten: Die Momente der durch einen Antitranslationsvektor verbundenen Cu^{2+} - Ionen können entweder parallele (2 - UG - System) oder antiparallele (4 - UG - System) Komponenten in b^* - Richtung haben (Abb. $V_{5.1}$). Beim 2 - UG - Modell müssen sich die Domänen mit entgegengesetzter Magnetisierungsrichtung kompensieren, um mit den Ergebnissen der Magnetisierungsmessungen (Yamagata et al., 1976) übereinzustimmen.

Durch eine Messung mit polarisierten Neutronen am DN2 im Forschungsreaktor Melusine (CENG) wurden die Vorschläge überprüft. Dabei war ein DCFT - Kristall mit der b^* - Achse in Richtung eines Magnetfeldes orientiert, bei dessen Stärke von 0.1 Tesla zwar ein Anwachsen der ferromagnetischen Domänen in Feldrichtung, aber nach den NMR - Daten noch keine Änderung der Magnetstruktur zu erwarten war. Aus dem Verhältnis R der Braggintensitäten bei paralleler bzw. antiparalleler Polarisation der einfallenden Neutronen zur Richtung der ferromagnetischen Komponente erhält man für das Verhältnis von magnetischer zu nuklearer Strukturamplitude:

$$87) \quad \frac{F_{\text{mag}}^{\text{obs}}}{F_{\text{nuc}}^{\text{obs}}} = \gamma = \left\{ \left(\frac{R+1}{R-1} \right)^2 - 1 \right\}^{1/2}$$

Damit ergibt sich $\Delta \vec{m}$ aus

$$88) \quad \Delta \vec{m} = g \vec{S} \mu_B = \frac{\gamma \cdot F_{\text{nuc}}(\vec{r})}{\left(\frac{\delta e^2}{2 m_e c^2} \right) f_{\text{mag}}(\theta) \{ 1 + \exp(i\vec{r} \cdot (\vec{h} + \vec{h})) \}} \mu_B$$

Für die in Tabelle $V_{5.3}$ angegebenen Reflexe, bei denen starke magnetische Anteile zu erwarten sind, wurde das "Flipping Ratio" R bei 0.1 und 1.2 Tesla gemessen.

Im feldfreien (0.1 Tesla) Zustand konnte kein ferromagnetisches Moment nachgewiesen werden ($\Delta \vec{m} \sim 0.005(5) \mu_B$). Damit ist der von Dupas & Renard vorgeschlagene 2 - UG - Zustand auszuschließen. Das Ergebnis bestätigt dagegen Resultate von Yamagata et al. und Seehra & Castner. Bei einem Magnetfeld von 1.2 Tesla (Sättigungsbereich der Magnetisierungskurve) zeigte sich nämlich eine "induzierte" ferromagnetische Komponente in b^* - Richtung ($\Delta m \sim 0.05(2) \mu_B$). Die Berechnung des ferromagnetischen Moments unter Annahme einer anisotropen Zeeman-Wechselwirkung zwischen den Kupferionen ergibt nach Yamagata et al. $0.027 \mu_B$.

Tab. V_{5.3} Flipping Ratios R bei schwachem (.1 Tesla) und starkem (12 Tesla) Magnetfeld H

h	k	l	H [Tesla]	R	F _{nuc}	Probe
0	0	2	.1	1.001(2)	+15.77	hydriert
0	0	2	12	1.004(1)	+15.77	hydriert
0	0	4	12	1.003(2)	+26.35	deutert
2	0	2	12	1.000(2)	-30.44	deutert
2	0	$\bar{2}$	.1	.999(2)	- 2.37	hydriert
2	0	$\bar{2}$	12	.968(9)	- 2.37	hydriert
2	0	$\bar{2}$	12	.983(3)	- 7.84	deutert

VI Zusammenfassung

Schwerpunkte dieser Arbeit waren die Bestimmung der Deformationsdichte an α - $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ und der Kristall- und Magnetstruktur der paraelektrischen, antiferroelektrischen und antiferromagnetischen Phasen von $\text{Cu}(\text{DCOO})_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$. Zur Ergänzung und zum Vergleich allgemeiner Strukturmerkmale wurden die Strukturen von $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ und $\text{Zn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ untersucht.

Die Stabilität der orthorhombischen Phase von Calciumformiat zwischen 100 und 296 K konnte nachgewiesen und die hohe Anisotropie der Hauptfestigkeit, des Ausdehnungskoeffizienten und der Schallgeschwindigkeit mit der mikroskopischen Kristallstruktur, insbesondere der Richtung der Calciumketten und C - O Bindungen, erklärt werden.

Der experimentelle Nachweis der Deformationsdichte bei 100 K und 296 K erforderte genaue Röntgen- und Neutronenmessungen. Daher wurden mehrere Röntgen- datensätze gemessen. Neben den üblichen Korrekturverfahren war besonders die Korrektur der thermisch diffusen Streuung von Bedeutung. Der Anisotropie $\alpha(b^*) > \alpha(a^*) > \alpha(c^*)$ bei festem Impulsübertrag entsprach eine Unterbestimmung der thermischen Parameter um 10.9% (ΔU_{22}), 8.7% (ΔU_{11}) und 7.1% (ΔU_{33}) und damit um durchschnittlich 2.3% bei 100 K.

Zur Prüfung dieses Korrekturverfahrens wurde die thermisch diffuse Streuung mit einem hochauflösenden Neutronenflugzeitspektrometer experimentell bestimmt. Die Berechnung der Winkelabhängigkeit der thermisch diffusen Streubeiträge und der Linienform bestätigte die Güte der Näherung. Zustandsdichtemessungen mit elastisch kohärenter Neutronenbeugung nach dem "Bredov - Verfahren" an $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ und $\text{Ca}(\text{DCOO})_2$ erlaubten darüber hinaus eine quantitative Abschätzung der Mehrphononenbeiträge ($g_2(\omega) \approx 0.07 g_1(\omega)$).

Differenzfouriersynthesen bei 100 K präzisierten die bei Zimmertemperatur nur angedeuteten Details:

- Bindungselektronen der C-O- und C-H-Bindungen ($\bar{\rho} \approx 0.25(4) \text{ e}/\text{\AA}^3$) sowie einsame Elektronenpaare (EP) konnten für beide Formiatgruppen nachgewiesen werden.
- Die EP der Sauerstoffionen lassen sich in Halbkugeln mit dem Radius $r \approx 1.26 \text{ \AA}$ einbeschreiben, was etwa dem Radius des O^{2-} - Ions entspricht.
- Beide Karboxylgruppen werden - wie der kleine O-C-O-Winkel (Gruppe I) oder die Asymmetrie der C-O Bindungen (Gruppe II) zeigen - durch das Kristallfeld der Calciumionen beeinflusst. Eine Korrelation zwischen dem Coulombfeld der Metallionen, den EP und auch den C - O Bindungselektronen, die zu

einer Änderung des Resonanzcharakters führt, ist für die Karboxylgruppe I nicht auszuschließen. Dagegen äußert sich die unterschiedliche Länge der C - O-Abstände der Gruppe II nur in einer relativen Abschwächung der maximalen Bindungselektronendichte um $0.05 \text{ e/\AA}^3$ und ist nicht auf eine Abweichung von der vollständigen Resonanz zurückzuführen.

- Die Geometrie der EP kann mit einer sp^2 -Hybridisierung der Sauerstoffatome erklärt werden.
- Die EP sind in Richtung der nächsten Calciumnachbarn orientiert und entsprechend der elektrostatischen Wechselwirkung - ähnlich wie bei Lithiumformiat - verschmiert.
- Eine mögliche Polarisierung der Calciumatome durch unvollständige Ionisierung kann wegen der prinzipiell großen Unsicherheit der Deformationsdichte in der Nähe der Atomrümpfe nicht eindeutig nachgewiesen werden.

Die Kristallstruktur der paraelektrischen, antiferroelektrischen und antiferromagnetischen Phase von $\text{Cu}(\text{DCOO}) \cdot 4\text{D}_2\text{O}$ wurde mit Neutronenbeugung untersucht. Dabei gelang es, die Besetzungszahlen der ungeordneten eisähnlichen Wasserschichten auf die Molekülrotationen zurückzuführen. Ausschmierungen der Deuteriumschwingungsellipsoide in Richtung der Wasserstoffbrücken liegen wie beim Tetrahydrat innerhalb der Meßgenauigkeit. Die Deuterierung führt zu statistisch signifikanten Verschiebungen innerhalb der Kupferformiatschichten; Temperaturfaktoren und Ortsparameter der Deuteriumatome sind dagegen statistisch nicht signifikant verschieden. Die antiferroelektrische Ordnung der Wasserschichten wird in Übereinstimmung mit DMR-Ergebnissen auch von leichten Umorientierungen der Formiatgruppen begleitet. Mit einer aus Elektronendichtebestimmungen abgeschätzten effektiven Wasserstoffionenladung wurde die Polarisierung berechnet. Bei Berücksichtigung eines induzierten Dipolmoments stimmt der theoretische gut mit dem experimentellen Wert überein.

Messungen der magnetischen Suszeptibilität an $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ weisen auf eine ferromagnetische Ordnung durch Superaustausch unterhalb von 4 K hin. Nach einer Abschätzung liegt der magnetische Beitrag zu den Intensitäten des Pulverdiagramms bei 0.5 %. Dieser Anteil ist geringer als der statistische Fehler der gemessenen Intensitäten, sodaß sich durch Pulvermessungen eine magnetische Ordnung nicht nachweisen läßt.

Neutronenbeugung war dagegen eine geeignete Meßmethode, die unterschiedlichen aus NMR-Messungen abgeleiteten Strukturvorschläge für die antiferromagnetische

Phase von $\text{Cu}(\text{DCOO})_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$ zu überprüfen, zu korrigieren und zu ergänzen. Der Grundzustand ohne äußeres Feld kann als Vier - Untergitter-Zustand beschrieben werden. Die magnetische Einheitszelle entspricht der doppelten Zelle der paraelektrischen Phase. Die magnetischen Momente benachbarter Schichten senkrecht zur b^* - Achse ordnen antiparallel ($m = .48(2)/\mu_B$); eine ferromagnetische Komponente senkrecht zur a,c -Ebene kann ausgeschlossen werden.

Bei starkem äußerem Feld ließ sich mit polarisierten Neutronen jedoch eine schwache ferromagnetische Komponente ($\Delta m \approx .05(1)/\mu_B$) nachweisen. Dies bestätigt die Abhängigkeit der Magnetstruktur vom äußeren Feld.

Die Temperaturabhängigkeit der Untergittermagnetisierung, der kritische Exponent $\beta \approx .43(8)$ und die Spinabweichung am absoluten Nullpunkt stimmen mit den ESR-Ergebnissen überein.

VII Literatur

- Abel, W. & Suck, J.B., Institut für Angewandte Kernphysik, Karlsruhe, KFK-Report, 2187 (1975)
- Abrahams, S.C. & Keve, E.T., *Acta Cryst.*, A27, 157 (1971)
- Ajiro, Y. & Terata, N., *Proc. 12 Int. Conf. Low Temp. Physics*, Kyoto, 813 (1970)
- Almlöf, J., Kvick, A. & Thomas, J.O., *J. Chem. Phys.*, 59, 3901 (1973)
- Allen, G.R., *J. Chem. Phys.*, 60, 3299 (1974)
- Anderson, J.L., *J. Chem. Phys. Solids*, 24, 909 (1963)
- Bacon, G.E., *Neutron Diffraction*, Clarendon Press, Oxford 1975, 3 ed.
- Barclay, G.A. & Kennard, C.H.L., *J. Chem. Soc.*, 3289 (1961)
- Bats, W., *Acta Cryst.*, B33, 2035 (1977)
- Becker, P.J. & Coppens, P., *Acta Cryst.*, A30, 129 (1974)
- Becker, P.J. & Coppens, P., *Acta Cryst.*, A31, 417 (1975)
- Berger, J., *J. Phys. C*, 8, 2903 (1975)
- Bird, M.J. & Lomer, T.R., *Acta Cryst.*, B27, 859 (1971)
- Bredov, M.M., Kotov, B.A., Okuneva, N.M., Oskotskii, V.S. & Shakh - Budagov
Sov. Phys. Solid State, 9, 214 (1967)
- Brill, R., *Sol. State Phys.*, 20, 1 (1967)
- Burger, N., Institut für Kernphysik, Frankfurt, Diplomarbeit (1975)
- Burger, N., Fuess, H. & Mason, S.A., *Acta Cryst.*, B33, 1968 (1977)
- Burlet, P., These a l'Universite Scientifique et Medicale de Grenoble, A.O.
6913 (1973)
- Busing, W.R., Martin, K.O. & Levy, H.A., ORFLS, Oak Ridge National Laboratory Report, ORNL - TM - 305
- Canterford, M.P. & Ninio, F., *J. Phys. C*, 6, 575 (1975)
- Cochran, W., *Acta Cryst.*, A25, 95 (1969)
- Coppens, P., *Acta Cryst.*, B30, 255 (1974)
- Coppens, P., *Israel J. Chem.*, 10, 85 (1972)
- Coppens, P., Sabine, T.M., Delaplane, R.G. & Ibers, J.A., *Acta Cryst.*, B25,
2451 (1969)
- Coppens, P. & Hamilton, W.C., *Acta Cryst.*, A26, 71 (1970)
- Cromer, D. & Mann, G., *Acta Cryst.*, A24, 321 (1968)
- Cruickshank, D.W.J., *Acta Cryst.*, 14, 896 (1961)
- Darwin, C.G., *Phil. Mag.*, 43, 800 (1922)
- Dilg, W., Koester, L. & Nistler, W., *Phys. Lett.*, 368, 208 (1971)
- Dupas, A. & Renard, J.R., *CR. Acad. Sci. (France)*, 271B, 154 (1970)

- Dupas, A. & Renard, J.P., Proc. 13 Int. Conf. Low Temp. Physics, Boulder, 389 (1974)
- Fisher, M.E., Proc. Roy. Soc., A254, 66 (1960)
- Flippen, R.B. & Friedberg, S.A., J. Chem. Phys., 38, 2652 (1963)
- Fuess, H., in Modern Physics in Chemistry, (E. Fluck, V.I. Goldanskii, eds.) London: Academic Press (1979)
- Galigné, J.L., Acta Cryst., B27, 2429 (1971)
- Göttlicher, S. & Wölfel, E., Z. Electroch., 63, 891 (1959)
- Hamilton, W.C., Acta Cryst., A25, 194 (1969)
- Harkema, S., de With, G. & Keute, J.C., Acta Cryst., B33, 3971 (1977)
- Hase, H.L., Reitz, H. & Schweig, A., Chem. Phys. Lett., 39, 157 (1976)
- Hase, H.L., Schulte, K.W. & Schweig, A., Angewandte Chemie, 89, 263 (1977)
- Hase, H.L. & Schweig, A., Angewandte Chemie, 89, 264 (1977)
- Haussühl, S., Z. Kristallogr., 118, 33 (1963)
- Hewat, A.W. & Bailey, I., Nucl. Instr. Methods, 137, 463 (1976)
- Huzinaga, S. & Arnau, C., J. Chem. Phys., 53, 348 (1970)
- Intern. Tables for X - Ray Crystallography, Vol.III, The International Union of Crystallography, The Kynoch Press, Birmingham, England (1962)
- Ishibashi, Y., Ohya, S. & Takagi, Y., J. Phys. Soc. Japan, 34, 888 (1973)
- James, R.W., The Optical Principles of the Diffraction of X - Rays, Cornell University Press, Ithaca, N. Y. (1965)
- Kay, M.I., Almodovar, I. & Kaplan, S.F., Acta Cryst., B24, 1312 (1968)
- Kay, M.I. & Kleinberg, R., Ferroelectrics, 4, 147 (1972)
- Kay, M.I., Ferroelectrics, 9, 171 (1975)
- Kirfel, A. & Will, G., Priv. Mitteilung (1978)
- Kiriyama, H., Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 1199 (1962a)
- Kiriyama, H., Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 1205 (1962b)
- Kiriyama, R., Ibamoto, H. & Matsuo, K., Acta Cryst., 7, 482 (1954)
- Kittel, C., Introduction to Solid State Physics, 4 ed., Wiley & Sons Inc. (1971)
- Koester, L. & Nistler, W., Z. Physik, A272, 189 (1975)
- Kobayashi, H. & Haseda, T., J. Phys. Soc. Japan, 18, 541 (1963)
- Krishnan, R.S. & Ramanujam, P.S., J. Raman Spectrosc., 1, 533 (1973)
- Krogmann, K. & Mattes, R., Z. Kristallogr., 118, 291 (1963)
- Kurittu, J. & Merisalo, M., SXTDS1, Dep. of Physics, Univ. of Helsinki, Finland
- Larson, A.C., Acta Cryst., A23, 664 (1967) (1977)
- Leeden, P.v.d., van Dalen, P.A. & de Jonge, W.J.M., Physika, 33, 202 (1967)

- Lehmann, M.S. & Larsen, F.K., *Acta Cryst.*, A30, 580 (1974)
- Lines, M.E., *J. Appl. Phys.*, 40, 1352 (1969)
- Ludwig, W., *Festkörperphysik I*, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt (1970)
- Maetz, J., *Institut für Kernphysik, Frankfurt, Dissertation* (1978)
- Makita, Y. & Suzuki, S., *J. Phys. Soc. Japan*, 34, 278 (1973)
- Martin, R.L. & Waterman, H., *J. Chem. Soc.*, II, 1359 (1959)
- Menzinger, F., Cox, D.E., Frazer, B.C. & Umobayashi, A., *Phys. Rev.*, 181, 936 (1969)
- Nitta, I. & Osaki, K., *X - rays*, 5, 37 (1948)
- Okada, K., *Phys. Rev.*, 164, 683 (1967)
- Okada, K., Kay, M.I., Cromer, D.T. & Almodovar, I., *J. Chem. Phys.*, 44, 1640 (1966)
- Okada, K. & Sugie, H., *J. Phys. Soc. Japan*, 25, 1128 (1968)
- Onsager, L., *Phys. Rev.*, 65, 117 (1944)
- Osaki, K., Nakai, J. & Watanabe, T., *J. Phys. Soc. Japan*, 18, 919 (1963)
- Pauling, L., *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals*, Cornell University Press, 3 ed., 101 (1960)
- Post, M.L. & Trotter, J., *Acta Cryst.*, B30, 1880 (1974)
- Pryor, A.W., *Acta Cryst.*, A20, 138 (1967)
- Rees, B., *Acta Cryst.*, A32, 483 (1976)
- Rietveld, H.M., *Acta Cryst.*, A22, 151 (1969)
- Schneider, C.S., *Acta Cryst.*, A32, 375 (1976)
- Schneider, J.R., *J. Appl. Cryst.*, 7, 541 (1974)
- Schneider, J.R. & Lehmann, M.S., *Acta Cryst.*, A33, 789 (1977)
- Schomaker, V. & Trueblood, K.N., *Acta Cryst.*, B24, 63 (1968)
- Schweig, A., *Priv. Mitteilung* (1978)
- Seehra, M.S. & Castner, T.G., *Phys. Rev.*, 18, 2289 (1970)
- Shannon, R.D. & Prewitt, C.T., *Acta Cryst.*, B25, 925 (1969)
- Soda, G. & Chiba, T., *J. Phys. Soc. Japan*, 26, 249 (1969)
- Steichele, E., *10 int. Congress of Cryst.*, Amsterdam (1975)
- Steichele, E. & Arnold, P., *Phys. Lett.*, 44a, 165 (1973)
- Stevens, E.D., *Acta Cryst.*, A30, 184 (1974)
- Stevens, E.D. & Coppens, P., *Acta Cryst.*, A31, 612 (1975)
- Stewart, J.M., Kruger, G.J., Ammon, H.L., Dickinson, C. & Hall, S.R., *Computer Science Center (University of Maryland) Technical Report TR-192*

- Stewart, R.F., Davidson, E. & Simpson, W., J. Chem. Phys., 42, 3175 (1965)
- Suck, J.B. & Reichardt, W., Institut für Angewandte Kernphysik, Karlsruhe, Progress Report (1975)
- Taylor, K. & Williams, G., American Crystallogr. Association, Summer Meeting, 7.-12.8.1977, Michigan State University, Michigan (1977)
- Tellgren, R., Thomas, J.O. & Olovsson, I., Acta Cryst., B33, 3500 (1977)
- Thomas, J.O., Acta Cryst., B33, 2867 (1977)
- Thomas, J.O., Acta Cryst., A34, 819 (1978)
- Thomas, J.O., Tellgren, R. & Almlöf, J., Acta Cryst., B31, 1946 (1975)
- Turberfield, K.C., Sol. Stat. Com., 5, 887 (1967)
- Turchin, V.F., Slow Neutrons, Sivan Press (1965)
- Walker, C.B. & Chipman, D.R., Acta Cryst., A26, 447 (1970)
- Watanabe, T. & Matsui, M., Acta Cryst., B34, 2731 (1978)
- de With, G., Harkema, S. & van Hummel, G.J., Acta Cryst., B32, 1980 (1976)
- de With, G., Harkema, S. & Feil, D., Acta Cryst., B32, 3178 (1976)
- Yamagata, K., Hayama, M. & Odaka, T., J. Phys. Soc. Japan, 42, 445 (1977)
- Yamagata, K., Kozuka, Y., Masai, E. & Hayama, M., J. Phys. Soc. Japan, 40, 1593 (1976)
- Yamagata, K., Hayama, M. & Odaka, T., J. Phys. Soc. Japan, 31, 1279 (1971)
- Youngblood, R. & Axe, J.D., Ferroelectrics, 17, 435 (1977)
- Zachariasen, W.H., Acta Cryst., A23, 558 (1967)

VIII Anhang

Gitterkonstanten,
Lage- und Temperaturparameter

von

$\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ bei 100 und 296 K

$\text{Cu}(\text{DCOO})_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$ bei 120 und 296 K

$\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ bei 4.2, 80 und 296 K

$\text{Zn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei 296 K

Tab. VIII_{1.1} Gitterkonstanten

	$\text{Cu}(\text{DCOO})_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$		$\text{Cu}(\text{HCOO})_2$			$\text{Zn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
T[K]	296	120	296	80	4.2	296
a[Å]	8.184(4)	8.113(4)	14.1900(3)	14.1791(3)	14.1813(4)	8.685(5)
b[Å]	8.137(4)	8.119(4)	8.9354(2)	8.9059(2)	8.8988(3)	7.160(3)
c[Å]	6.323(3)	12.45(1)	6.2205(1)	6.1584(3)	6.1468(3)	9.323(5)
α [°]	90	90	90	90	90	90
β [°]	100.79(4)	101.28(4)	90	90	90	97.38(8)
γ [°]	90	90	90	90	90	90
V[Å ³]	4136	804.	789	778	776	575
Z	2	4	8	8	8	4
[%]	Deuterierungsgrad 95.5 80.0					



T 296 K

	n-d.A.	n-Taylor	n-Kirfel	n-TOF d.A.	x-Watanabe	x-d.A.	Mittelwert
a[Å]	10.168(4)	10.184(2)	10.191(1)	10.194(3)	10.192(2)	10.197(3)	10.192(5)
b[Å]	13.407(2)	13.395(1)	13.402(2)	13.404(5)	13.407(3)	13.409(3)	13.404(5)
c[Å]	6.278(2)	6.283(1)	6.288(1)	6.278(3)	6.282(3)	6.291(2)	6.284(5)

T 100 K

	n-d.A.	x ₁ -d.A.	x ₂ -d.A.	n-Pulver	Mittelwert
a[Å]	10.231(3)	10.232(2)	10.219(3)	10.227(5)	10.227(6)
b[Å]	13.239(3)	13.245(3)	13.240(4)	13.233(5)	13.239(5)
c[Å]	6.263(1)	6.258(1)	6.267(2)	6.257(2)	6.261(5)

Tab. VIII_{1.2} Lageparameter und Temperaturfaktoren von $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$
bei 100 und 296 K

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ca	.13506(10)	.10668(7)	.03159(16)	40(4)	73(4)	56(4)	-4(3)	-6(3)	-7(3)
	.1345(2)	.1073(1)	.0277(3)	126(8)	164(8)	142(10)	-6(7)	00(7)	-17(7)
O(1)	.03372(9)	-.04840(7)	.19165(14)	95(4)	115(4)	106(4)	-29(3)	-37(3)	10(3)
	.0357(2)	-.0473(1)	.1906(3)	252(8)	297(9)	285(10)	-84(7)	-104(7)	15(7)
O(2)	.20144(9)	.01236(7)	.36897(14)	109(4)	129(4)	107(4)	-44(3)	-32(3)	11(3)
	.2014(2)	.0144(1)	.3665(3)	271(9)	339(9)	284(10)	-120(7)	-83(7)	13(8)
O(3)	.20112(8)	.20243(7)	-.28129(13)	81(4)	93(4)	78(4)	26(3)	-7(3)	16(3)
	.2001(1)	.2014(1)	-.2848(3)	189(7)	224(7)	216(9)	73(6)	-1(6)	40(7)
O(4)	.02277(9)	.29887(7)	-.28374(14)	83(4)	121(4)	100(4)	36(3)	11(3)	12(3)
	.0236(2)	.2981(1)	-.2894(3)	230(9)	336(8)	263(11)	122(7)	21(7)	36(7)
C(1)	.11130(8)	-.05095(6)	.34690(12)	95(4)	92(3)	85(4)	-22(3)	-17(3)	19(3)
	.1130(1)	-.0489(1)	.3444(2)	219(7)	244(8)	214(8)	-72(6)	-57(6)	34(7)
C(2)	.12546(7)	.26665(6)	-.36576(12)	80(3)	90(3)	79(4)	19(3)	2(3)	12(2)
	.1260(1)	.2659(1)	-.3683(2)	191(7)	218(7)	194(9)	63(6)	5(6)	28(6)
H(1)	.5989(2)	.1102(2)	.0321(3)	400(10)	330(10)	290(10)	134(8)	100(8)	169(8)
	.6013(4)	.1071(3)	.0369(7)	800(30)	600(20)	630(30)	310(20)	270(20)	360(20)
H(2)	.6542(2)	.7050(2)	.0241(3)	310(10)	420(10)	220(10)	-146(8)	-102(7)	150(8)
	.6555(4)	.7059(3)	.0224(7)	600(20)	830(30)	450(20)	-360(20)	-220(20)	320(20)

Extinktion: $\mu(100\text{K}) = 1.08(9) \cdot 10^{-3}$
 $\mu(296\text{K}) = 1.3(1) \cdot 10^{-3}$

Die U_{ij} sind in Einheiten von $1 \cdot 10^4 \text{ \AA}^2$ angegeben.

Tab. VIII_{1.3} Lageparameter von $\text{Cu}(\text{DCOO})_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$ bei 120 und 296 K

Atom	120K			296K			P_r
	x	y	z	x	y	z	
Cu(1)	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	
Cu(2)	.0000	.0000	.5000				
C(1,1)	.2362(2)	.2723(1)	.0139(1)	.2379(1)	.2702(1)	.0256(1)	
C(1,2)	.2370(2)	.2722(1)	.5104(1)				
O(1,1)	.2043(2)	-.0890(2)	.4584(1)	.2025(1)	-.0914(1)	-.0787(2)	
O(1,2)	.2051(2)	-.0882(2)	.0383(1)				
O(2,1)	.1126(2)	.2128(2)	.0483(1)	.1140(1)	.2124(1)	.0894(2)	
O(2,2)	.1111(2)	.2142(2)	.5428(1)				
O(3,1)	.4331(2)	.3950(2)	.3196(1)	.4288(1)	.4015(1)	.6391(2)	
O(3,2)	.4240(2)	.4083(2)	.8183(1)				
O(4,1)	.0922(2)	.3501(2)	.2499(1)	.0895(1)	.3593(1)	.4861(2)	
O(4,2)	.0830(2)	.3681(2)	.7391(1)				
DF(1)	.2035(3)	.6962(3)	.0437(2)	.2036(2)	.6943(1)	.0826(2)	
DF(2)	.2080(3)	.6974(2)	.5428(2)				
D(1,1)	.3123(3)	.3876(2)	.2925(2)	.3095(6)	.3916(2)	.5832(3)	.886(4)
D(1,2)	.3038(3)	.3966(2)	.7903(2)				
D(2,1)	.4761(3)	.3067(2)	.7995(2)	.4787(5)	.3018(6)	.6003(5)	.623(3)
D(3,1)	.4779(3)	.4693(2)	.2704(2)	.4740(4)	.4743(4)	.5439(6)	.498(3)
D(4,1)	.0882(3)	.3196(2)	.1741(2)	.0880(2)	.3250(2)	.3393(4)	.995(5)
D(4,2)	.0840(3)	.3285(2)	.6650(2)				
D(5,1)	.0298(3)	.4530(2)	.2509(2)	.0265(5)	.4600(5)	.4915(7)	.494(4)
D(7,1)	.0293(3)	.2799(2)	.7723(2)	.0308(8)	-.2746(10)	.5438(8)	.402(3)
D(6,1)				.2060(54)	.3772(20)	.5373(31)	.113(3)

Tab. VIII_{1.4} Temperaturfaktoren von $\text{Cu}(\text{DCOO})_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$ bei 120 und 296 K

Atom	120K						296K					
	U11	U22	U33	U12	U13	U23	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cu(1)	57(8)	45(6)	87(6)	-4(5)	28(5)	-2(5)	118(5)	119(4)	240(5)	-2(3)	71(3)	-4(3)
Cu(2)	65(8)	48(6)	83(6)	-2(5)	40(5)	0(5)						
C(1,1)	111(7)	78(5)	103(5)	-10(5)	45(5)	7(4)	177(4)	162(4)	270(4)	-21(3)	107(3)	-31(3)
C(1,2)	85(6)	85(5)	101(5)	-7(5)	40(5)	-4(4)						
O(1,1)	89(8)	85(6)	144(6)	26(5)	60(6)	16(5)	191(5)	161(5)	381(6)	38(3)	127(4)	40(4)
O(1,2)	93(8)	71(6)	143(6)	12(5)	49(6)	6(5)						
O(2,1)	122(8)	84(6)	144(6)	-27(6)	79(6)	-25(5)	207(5)	196(4)	360(6)	-68(3)	131(4)	-71(3)
O(2,2)	126(8)	89(6)	131(6)	-35(6)	62(6)	-25(5)						
O(3,1)	170(9)	132(6)	114(6)	-1(6)	43(6)	4(5)	340(6)	322(6)	288(6)	-20(4)	72(4)	-27(4)
O(3,2)	126(8)	135(6)	119(6)	-2(6)	33(6)	-18(5)						
O(4,1)	155(9)	153(6)	139(6)	3(6)	49(6)	-19(5)	377(7)	408(6)	379(6)	-39(4)	121(4)	-70(5)
O(4,2)	183(9)	149(6)	145(6)	-32(6)	62(6)	-42(5)						
DF(1)	290(10)	203(9)	349(11)	59(8)	220(10)	114(8)	628(8)	415(6)	820(9)	193(5)	489(6)	269(6)
DF(2)	310(10)	209(9)	343(11)	68(8)	230(10)	123(8)						
D(1,1)	160(10)	240(10)	220(10)	0(10)	50(10)	0(10)	400(20)	510(10)	410(10)	-28(8)	59(9)	-24(7)
D(1,2)	160(10)	220(10)	217(9)	12(8)	41(8)	7(7)						
D(2,1)	210(10)	172(8)	206(9)	13(8)	58(8)	-4(7)	430(20)	500(20)	400(20)	-10(10)	90(10)	0(10)
D(3,1)	220(10)	193(9)	196(9)	-47(8)	71(8)	24(7)	490(30)	450(20)	420(30)	-60(20)	150(20)	0(10)
D(4,1)	290(10)	260(10)	187(9)	-12(9)	90(9)	-44(7)	490(10)	570(10)	430(10)	-36(6)	140(7)	-87(8)
D(4,2)	260(10)	270(10)	200(9)	-10(9)	81(9)	-36(7)						
D(5,1)	280(10)	200(9)	223(9)	15(8)	98(9)	-8(8)	480(40)	540(50)	500(10)	-50(30)	160(20)	-100(20)
D(6,1)							490(40)					
D(7,1)	250(10)	197(9)	227(9)	-15(8)	94(8)	7(7)	540(30)	490(30)	500(30)	-30(30)	170(20)	-60(20)

Tab.VIII_{1.5} Lagenparameter und Temperaturfaktoren von Cu(HCOO)₂

Atom	x	y	z	U11 (B)	U22	U33	U12	U13	U23
Cu	.1140(2)	.0580(3)	.0018(4)	0.54(4)			... T= 4 K		
	.1144(2)	.0580(4)	.0020(5)	0.77(6)			... T= 80 K		
	.1147(2)	.0593(4)	.0043(5)	1.26(10)			... T= 296 K		
O(1)	.0879(3)	.2441(4)	.1570(6)	0.63(5)					
	.0878(3)	.2441(4)	.1570(6)	0.67(5)					
	.0883(3)	.2443(5)	.1593(7)	1.47(10)					
O(2)	.2232(3)	.0271(4)	.1943(6)	1.02(8)					
	.2232(3)	.0260(4)	.1947(6)	1.23(10)					
	.2240(4)	.0251(5)	.1974(7)	1.96(16)					
O(3)	.0044(2)	.0723(4)	-.1982(5)	0.40(3)					
	.0051(2)	.0739(4)	-.1982(5)	0.73(6)					
	.0059(3)	.0753(4)	-.1968(6)	1.61(13)					
O(4)	.1475(3)	-.1259(4)	-.1506(6)	0.67(5)					
	.1473(3)	-.1257(4)	-.1496(7)	1.14(9)					
	.1482(3)	-.1224(4)	-.1476(7)	1.90(15)					
C(1)	.0177(3)	.3272(3)	.1578(6)	0.99(8)					
	.0172(3)	.3271(4)	.1580(5)	1.02(8)					
	.0184(3)	.3251(4)	.1622(6)	1.54(12)					
C(2)	.2771(3)	.1378(4)	.2362(6)	1.19(10)					
	.2770(3)	.1371(4)	.2372(6)	1.34(11)					
	.2771(3)	.1353(4)	.2376(7)	1.77(14)					
H(1)	-.0335(5)	.3203(7)	.0281(9)	2.6(4)	1.9(3)	0.8(3)	0.3(3)	-1.1(3)	-0.4(3)
	-.0342(5)	.3200(7)	.0303(9)	2.0(3)	2.0(3)	1.9(3)	0.2(2)	-1.0(3)	-0.0(3)
	-.0332(6)	.3182(8)	.0354(11)	3.3(4)	4.1(4)	2.5(4)	-0.1(3)	-1.3(4)	0.1(3)
H(2)	.2592(4)	.2431(8)	.1666(11)	1.1(3)	3.1(3)	1.6(3)	-0.2(3)	0.2(3)	1.7(3)
	.2590(5)	.2430(8)	.1668(12)	1.9(3)	3.2(4)	2.0(3)	-0.1(3)	-0.2(3)	1.8(3)
	.2600(6)	.2390(10)	.1662(15)	2.9(4)	5.4(5)	5.2(5)	-1.3(4)	-1.8(4)	2.7(5)

Tab. VIII_{1.6} Lage- und Temperaturparameter von $\text{Zn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Atom	x	y	z	U_{11} (bzw. B)	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Zn(1)	.0000	.0000	.0000	147(3)	129(3)	103(4)	-2(2)	22(2)	5(2)
Zn(2)	.5000	.5000	.0000	147(4)	213(3)	166(4)	9(2)	35(2)	-14(2)
C(1)	.0365(5)	.2247(5)	.2746(5)	230(20)	200(20)	190(20)	60(10)	-20(10)	60(10)
C(2)	.3235(5)	.6162(6)	.4375(5)	210(20)	210(20)	270(20)	-20(10)	60(20)	-20(10)
O(1)	.0973(3)	.1051(4)	.2024(3)	190(10)	230(10)	140(20)	20(10)	10(10)	-80(10)
O(2)	.0895(3)	.2735(4)	.4004(3)	240(20)	210(10)	120(20)	40(10)	10(10)	-50(10)
O(3)	.4360(3)	.7218(4)	.4227(4)	200(20)	270(10)	380(20)	-70(10)	140(10)	-100(10)
O(4)	.2090(3)	.6595(4)	.4996(3)	180(10)	220(20)	220(20)	-40(10)	60(10)	0(10)
O(5)	.2810(4)	.4754(4)	.0713(4)	160(20)	210(10)	270(20)	-10(10)	50(10)	-10(10)
O(6)	.4128(4)	.1083(6)	.3019(4)	210(20)	690(30)	240(20)	-20(20)	20(10)	200(20)
H(1)	-.066(7)	.285(8)	.2208(6)	330(150)					
H(2)	.328(7)	.487(8)	.395(6)	300(150)					
H(3)	.251(6)	.580(9)	.060(6)	210(130)					
H(4)	.225(8)	.396(10)	.041(7)	410(180)					
H(5)	.32(1)	.08(2)	.27(1)	970(320)					
H(6)	.45(1)	.13(2)	.23(1)	960(350)					

Extinktion: $g = .0171(3)$

Glossar

A	Absorptionsfaktor; Peakhöhe in der Fouriersynthese
A_i	Oberfläche des Scanvolumens
b	Neutronenstreulänge
B_i	Untergrund des Kanals i
c	Lichtgeschwindigkeit
c_{ij}	elastische Konstanten
D	Anisotropieparameter nach Lines
$\vec{D}$	Einheitsvektor senkrecht zur Streuebene
$\vec{D}_{ij}$	Dzylashinsky - Moriya Wechselwirkungsvektor
$D_{\alpha\beta}(\vec{q})$	Dynamische Matrix
e	Elementarladung
$e(\vec{q})_j$	Eigenvektor der Schwingungsmode $\vec{q}$ mit Polarisation j
$E(i)$	Energie (des Kanals i)
$\vec{E}_i(\vec{r})$	resultierendes Dipolfeld am Ort $\vec{r}$
$F^{\pm}$	Eulermatrix
$F^{\pm}(\omega)$	gewichtete Zustandsdichte
$F_i(\omega)$	Beitrag des Atoms i zur Zustandsdichte
$F_{(kin)}$	nukleare (kinematische) Strukturamplitude
$F_{(nuc),(x),(n)}^{obs}$	(nukleare) beobachtete Strukturamplitude (Röntgen (x) bzw. Neutronen (n))
F_{mag}^{obs}	magnetische beobachtete Strukturamplitude
$F_{(nuc),(x),(n)}^{calc}$	(nukleare) berechnete Strukturamplitude (Röntgen (x) bzw. Neutronen (n))
F_{mag}^{calc}	magnetische berechnete Strukturamplitude
f_v	Atomformamplitude des Atoms v
f_v', f_v''	Real- und Imaginärteil der Korrektur der anomalen Dispersion des Atoms

f_{mag}	magnetische Atomformamplitude
$\underline{G}^{-1}$	reziproke Metrik - Tensor
g	Landauscher g - Faktor
g	Parameter zur Beschreibung der Mosaikverteilung des Kristalls
$g_1'(\omega)$	(mit den Besetzungszahlen gewichtete) Einphononenzustandsdichte
$g_2'(\omega)$	(mit den Besetzungszahlen gewichtete) Zweiphononenzustandsdichte
$\vec{h}$	direkter Gittervektor (a/h , b/k , c/l)
$\vec{H}$	reziproker Gittervektor ($2\pi \vec{h}$)
$\vec{H}$	Magnetfeld
H_k	Halbwertsbreite des Reflexes k
$\vec{H}_A$	Anisotropiefeld
$\hat{H}_{\text{ex}}$	Austauschoperator
$\hbar$	Plancksches Wirkungsquantum / 2π
I_0	Primärintensität
I	Intensität des gebeugten Strahls
$I_{\text{TDS}}^{\text{obs}}$	beobachtete Intensität der thermisch diffusen Streuung
$I_{\text{TDS}}^{\text{calc}}$	berechnete Intensität der thermisch diffusen Streuung
$J_{ll'}$	Austauschintegral (Wechselwirkung zwischen den Momenten am Ort l und l')
j	Polarisation (1, 2, 3)
k	Skalenfaktor zwischen beobachteter und berechneter Struktur- amplitude
$\vec{k}_0$	Wellenzahlvektor des einfallenden Strahls
$\vec{k}$	Wellenzahlvektor des gestreuten Strahls

k_B	Boltzmannfaktor
$L(k)$	Lorentzfaktor (des Reflexes k)
M	Magnetisierung
M_{eff}	effektive Masse
M_i	Masse des Teilchens i
$\vec{m}$	Magnetisches Moment
$m_1, \dots, m_2$	Reflexbereichsgrenzen
m_e	Elektronenmasse
$\vec{N}$	Einheitsvektor in der Streuebene senkrecht zu $\vec{k}_0$
N_c	Nachgewiesene Streuprozesse
N_o	Totzeitkorrigierte Streuprozesse
N_i	Gesamtzählrate
N_z	Zahl der Einheitszellen pro Volumeneinheit
n_F	Zahl der Freiheitsgrade
p	Polarisationsfaktor
$\vec{p}_i$	Dipolmoment
$p_{\nu\mu}$	Gewicht des Orbitalprodukts $\varphi_\nu \cdot \varphi_\mu$
p_i	Molenbruch
$\vec{Q}$	Impulsübertrag ($2\vec{r} + \vec{q}$)
$\vec{q}$	Phononenwellenzahlvektor
$\vec{q}_m$	maximales $\vec{q}$ (in isotroper Näherung)
$\vec{r}_{(j)(n)}$	Ortsvektor (des Atoms j) (bestimmt mit Neutronenbeugung)
$R(\Theta)$	integrales Reflexionsvermögen
r'	Abstand von der Oszillatorachse
$\vec{s}_1$	Spin des Atoms 1
$\vec{s}_+$	Spin in positiver Richtung
$\vec{s}_-$	Spin in negativer Richtung

S_{ij}	Elastizitätsmodul
$S_s(q, \omega)$	Streugesetz
T	Temperatur
T_r	Temperaturfaktoren
$\bar{T}$	Mittlere Weglänge des Strahls durch den Kristall
t_i	Zeitkanal i
U	Auflösungsparameter
u	Wurzel aus dem mittleren Schwingungsquadrat
$\underline{U}$	Orientierungsmatrix
U_{ij}	anisotrope Temperaturparameter
V	Volumen der Einheitszelle, Auflösungsparameter
δV	infinitesimales Volumenelement
V_{Kr}	Kristallvolumen
v_n	Neutronengeschwindigkeit
v_n^*	Geschwindigkeit des rez. Gitterpunkts in radialer Richtung während des Scans
v_s	Schallgeschwindigkeit
v_t	transversale Schallgeschwindigkeit
v_L	longitudinale Schallgeschwindigkeit
W	Auflösungsparameter
W_i	Debye - Waller Koeffizient des Atoms i
$w_{(n), (i)}$	Gewichtsfunktion (der Strukturamplitude $F_{(n)}$ bzw. der Pulverintensität γ_i)
x_i	durchstrahlte Weglänge im Volumen i , Parameteränderung
$Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$	Kugelfunktionen
y	Extinktionsfaktor
y_i^{obs}	beobachtete Pulverintensität im Kanal i
y_i^{calc}	berechnete Pulverintensität im Kanal i
z_o	Dicke des Be - Zylinders (Tieftemperaturmessung)

Glossar griechischer Abkürzungen

α	Signifikanzniveau; Winkel zwischen kristallographischer a - Achse und der Richtung der magnetischen Momente
γ	gyromagnetisches Verhältnis
γ_{mol}	Molekulare Polarisierbarkeit
δ	"Riding - Motion" Korrektur (Resonanzschwingung)
δ_{ij}	Korrelationskoeffizient zwischen den Parametern p_i und p_j
Δ	Reflexbreite
$\Delta\rho$	Differenzdichte
$\Delta\varphi$	Parameterdifferenz
Θ	Braggwinkel
$\Theta_{max,min}$	maximaler bzw. minimaler Braggwinkel (Zustandsdichtemessung)
	$(\Theta_{max} \pm \Theta_{min})/2 = \Theta_{+,-}$
λ	Wellenlänge
$\mu_{(i)}$	linearer Absorptionskoeffizient (der Atomsorte i)
μ_B	Bohrsches Magneton
$\mu_{verb.}$	mittlerer Absorptionskoeffizient der Verbindung
ρ	Dichte
$\rho(\vec{r})$	Ladungsdichte
$\rho_{n,mol}^{frei}$	Dichteverteilung des Promoleküls mit Neutronenparametern
ρ_x	Elektronendichteverteilung aus Röntgenexperiment
σ	Reflexionsvermögen
σ_a	Wirkungsquerschnitt für Einphononenstreuung
$\sigma_{(i)}$	totaler Wirkungsquerschnitt (des Teilchens i)
$\sigma_{(i)}^{inc}$	inkohärenter Wirkungsquerschnitt (des Teilchens i)
$\sigma_i(\vec{r})$	Spinanteil der Einteilchenwellenfunktion

$\sigma(\dots)$	Standardabweichung
$\vec{c}$	reziproker Gittervektor ($h^* a^*, k^* b^*, l^* c^*$)
τ	Totzeit
ψ_1, ψ_2	Winkeldivergenz des Detektors
$\Psi(1, \dots, n, \vec{R})$	n - Teilchen Wellenfunktion
$\psi(\Delta, (\vec{0}))$	isotrope bzw. (anisotrope) Mosaikverteilung
ϕ_i	Einteilchenwellenfunktion
$\varphi_i(\vec{r})$	Ortsanteil der Einteilchenwellenfunktion
φ	Eulerwinkel
χ	Eulerwinkel, statistische Funktion (Glg. 62)
ω	Winkelgeschwindigkeit; Eulerwinkel
$\omega(\vec{q})$	Frequenz der Schwingungsmode $\vec{q}$ mit der Polarisierung j

Abkürzungen verschiedener Meßmethoden

AFMR	antiferromagnetic resonance
DMR	deuteron magnetic resonance
EPR	electron paramagnetic resonance
ESR	electron spin resonance
IR	infra red spectroscopy
NMR	nuclear magnetic resonance
PMR	proton magnetic resonance

Herrn Prof. Dr. H. Fueß danke ich vielmals für die Anregung zu dieser Arbeit, die wertvollen Diskussionsbeiträge und die Förderung der Arbeit.

Den Direktoren des Instituts Laue - Langevin in Grenoble, Herrn Prof. Dr. T. Springer und Herrn Prof. Dr. R. Mößbauer, danke ich für die finanzielle Unterstützung mit einem Doktorandenstipendium und das Interesse am Fortgang der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. E. F. Bertaut bin ich für die Übernahme des zweiten Gutachtens zu Dank verpflichtet.

Dem Institut Laue - Langevin (ILL, Grenoble), dem "Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble" (CENG, Grenoble), dem "Centre National de la Recherche Scientifique" (CNRS, Grenoble), dem Institut für Kernphysik (IKF, Frankfurt), dem Institut für Angewandte Kernphysik (IAK, Karlsruhe), der Technischen Universität (FR, Garching bei München) sowie der "Université Scientifique et Médicale de Grenoble" danke ich für die Bereitstellung von Meßzeit an den dortigen Instrumenten.

Allen Mitgliedern der o. g. Institute, die mich unterstützt haben, besonders Dr. J.P. Brown, Dr. S.A. Mason (ILL), Dr. P. Burlet, Dr. D. Fruchard, Dr. A. Delapalme (CENG), Dr. M. Müllner, Dr. H. Jex, Dr. J. Maetz (IKF), Dr. J. Daubert, Dr. E. Steichele (FR, Garching), sage ich aufrichtigen Dank für ihre Unterstützung bei den umfangreichen Messungen.

Dem Direktor des Instituts für Kristallographie und Mineralogie der Universität Frankfurt, Herrn Prof. Dr. M. Korekawa, danke ich für die großzügig gewährten Arbeitsmöglichkeiten.

Weiterhin gilt mein besonderer Dank den Kollegen der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. H. Fueß, den Herren Dr. W. Bats, Dr. W. Dyck, Dipl.-Phys. A. Gregory, Dr. W. Joswig, cand. phys. R. Kalus, Dr. H.P. Schweiß und Dipl.-Min. T.S. Teng für ihre Hilfe zum Gelingen dieser Arbeit.

Den Rechenzentren der Universität Frankfurt, des Instituts Laue - Langevin, der Kernforschungsanlage Karlsruhe und des Max Planck Instituts für Plasmaphysik (Garching) danke ich für die zur Verfügung gestellte Rechenzeit.

Herzlichen Dank sage ich auch den technischen Mitarbeiterinnen des Instituts für Kristallographie und Mineralogie, Frl. A. Haake, die mir bei der Kristallzucht behilflich war, und Frl. M. Spahn, die mit großer Sorgfalt die Abbildungen dieser Arbeit gestaltete.

Lebenslauf

9. 1.1952	geboren als Sohn des Bundesbahnoberamtmanns a.D. Karl Burger und seiner Ehefrau Auguste geb. Möhler in Frankfurt/Main-Höchst (Deutschland)
16. 4.1958 - 22.12.1959	Besuch der Friedrich-List Schule in Ffm.-Nied
7. 1.1960 - 31. 3.1962	Besuch der "kath. Volksschule in der Machabäerstr." zu Köln/Rhein
20. 2.1962	Aufnahmeprüfung für das Gymnasium
31. 3.1962 - 7. 4.1965	Schüler des Dreikönigsgymnasiums in Köln/Rhein (humanistischer Zweig)
8. 4.1965 - 18. 6.1970	Besuch der Kaiserin Friedrich Schule in Bad Homburg v.d.H.
18. 6.1970	Abitur
2.10.1970 - 20.11.1975	Physik - Studium an der Johann Wolfgang Goethe-Universität zu Frankfurt/Main
20.10.1972	Diplom - Vorprüfung Diplomarbeit in der Forschungsgruppe Nukleare Festkörperphysik im Institut für Kernforschung (Frankfurt)
20.11.1975	Diplom - Hauptprüfung
1. 2.1976 - 31. 5.1979	Doktorand im Institut Laue - Langevin (Grenoble) und im Institut für Kristallographie und Mineralogie (Frankfurt)
30. 3.1979	Promotion

Meine akademischen Lehrer waren:

Adasch, Bartl, Bock, Dänzer, Doiwa, Fueß, Gerhardt, Gerritzen, Jelitto, Jex, Kolbeck, Korekawa, Kerner, Kulze, Kummer, Mag, Martienssen, Müser, Schaarschmidt, Scheid, Schopper, Schuckmann, Stelzer, Sterzel, Stummel, Thomas, Trömel, Zigan

